

**Die Trennung schwerflüchtiger Stoffe mit Hilfe
komprimierter Gase in Bodenkolonnen
dargestellt am Beispiel der Trennung von
Ölsäure Mono- und Diglycerid**

von

Rolf Riha

 Erlangen 1976

1976 № 285

**Die Trennung schwerflüchtiger Stoffe mit Hilfe
komprimierter Gase in Bodenkolonnen
dargestellt am Beispiel der Trennung von
Ölsäure Mono- und Diglycerid**

Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen - Nürnberg
zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur

vorgelegt

von

Rolf Riha

Erlangen 1976



Als Dissertation genehmigt von dem
Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 22. 4. 1976

Tag der Promotion: 9. 7. 1976

Dekan: Prof. Dr. H. J. Schneider

Berichterstatter: Prof. Dr. S. Peter

Prof. Dr. H. Hofmann

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Technische Chemie II der Universität Erlangen - Nürnberg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. S. Peter ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. S. Peter danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sein stets förderndes Interesse und seinen Rat. Bei der Durchführung der Arbeit wurde ich in dankenswerter Weise von allen Angehörigen des Institutes unterstützt. Herrn Dr. G. Brunner habe ich für seine Hilfe bei der Durchführung der Phasengleichgewichtsmessungen zu danken. Herrn Dipl.-Ing. J. Künzel, Frau R. Dertwinkel und Frau H. Domakowski danke ich für ihre Hilfe bei der Durchführung der Analysen, Herrn M. Lang danke ich für den Aufbau und die Instandhaltung der Versuchsanlage.

Erlangen, April 1976

R. Riha

Inhalt

	Seite
Zusammenfassung	1
1. Einleitung	
Wirkungsweise verdichteter Gase und ihre Anwendung	4
2. Phasengleichgewichte mit komprimierten Gasen	15
2.1 Rechnerische Behandlung der Phasengleichgewichte	29
2.2 Experimentelle Bestimmung der Phasengleichgewichte	32
2.3 Verwendete Substanzen	36
2.4 Experimentelle Ergebnisse der Messung der Phasengleichgewichte	36
2.4.1 Das System Aceton-Kohlendioxid	36
2.4.2 Das System Glyceridgemisch-Kohlendioxid	38
2.4.3 Das System Glyceridgemisch-Aceton-Kohlendioxid	39
3. Experimentelle Untersuchung der Trennung von Ölsäure Mono- und Diglycerid mit Kohlendioxid als komprimiertem Gas	45
3.1 Verfahrensbeschreibung	45
3.2 Versuchsaapparatur	48
3.3 Druckerzeugung und Förderung der Medien	51
3.4 Messung von Druck und Temperatur	54
3.5 Messung der Volumenströme	56
3.6 Vorrichtungen zur Probenahme	59
3.7 Apparatur zur Probenentnahme und Analyse	60
4. Prüfung und Eichung der Apparatur	63
4.1 Prüfung auf Dichtigkeit	63
4.2 Kontrolle der Meßgeräte für Druck und Temperatur	64
4.3 Eichen der Dosierpumpen	64
4.4 Eichen der Meßstrecke für die Gasmengenmessung	66
5. Versuchsdurchführung	69
5.1 Vorbereiten der Kolonnen	69
5.2 Anfahren der Kolonnen	69
5.3 Einstellen stationärer Verhältnisse	70
5.4 Probenahme	71
5.5 Abschalten der Anlage	71

	Seite
6. Analytische Methoden	72
6.1 Bestimmung des Gehaltes an Gas, Schleppmittel und Schwerflüchtigem	72
6.2 Gaschromatographische Analyse der schwerflüchtigen Komponenten	73
6.3 Auswertung der Chromatogramme	76
7. Trennung eines Glyceridgemisches mit komprimiertem CO ₂ in einer Bodenkolonne	78
7.1 Auswertung der Versuchsergebnisse	78
7.2 Kolonnenversuche bei konstantem Druck und totalem Rücklauf	80
7.2.1 Rektifikation bei Kreislaufgaszugabe in den Sumpf der Hauptkolonne ohne Umwälzung des Sumpfes	81
7.2.2 Rektifikation mit Umwälzung des Sumpfes	82
7.3 Ergebnisse der Stofftrennung bei kontinuierlicher Fahrweise	93
7.4 Ermittlung des mittleren Verstärkungsverhältnisses für die Bodenkolonne	99
8. Diskussion der Ergebnisse	110
9. Fehlerbetrachtung	115
10. Anhang	117
11. Literaturverzeichnis	135



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546226_0061

Zusammenfassung

Verdichtete Gase besitzen die Fähigkeit, Stoffe aufzulösen. Über die bisherigen Vorschläge, dieses Phänomen technisch zu nutzen, wird berichtet. Das Phasenverhalten gasförmig - flüssig in Anwesenheit komprimierter Gase wird diskutiert, wobei besonders die Bedingungen herausgestellt werden, bei denen sich schwerflüchtige Stoffe ausreichend und selektiv in der Gasphase lösen.

Die Phasengleichgewichte der Systeme Aceton - Kohlendioxid, Glyceridgemisch - Kohlendioxid und Glyceridgemisch - Aceton - Kohlendioxid wurden im Temperaturbereich von 50 °C bis 150 °C und bis zu Drücken von 250 bar nach der statischen Methode gemessen. Aus den Ergebnissen der Gleichgewichtsmessung wurden die geeigneten Bedingungen für eine Stofftrennung mit Hilfe komprimierter Gase ermittelt.

In der Hauptkolonne muß das binäre System komprimiertes Gas - Schleppmittel unter den Betriebsbedingungen überkritisch sein, um eine hohe Anreicherung von schwerflüchtigem Stoff in der Gasphase zu erhalten. Am Kopf der nachgeschalteten Hilfskolonne müssen die Bedingungen so gewählt werden, daß das binäre System Kohlendioxid - Aceton unterkritisch ist, damit Teilkondensation des Schleppmittels zum Auswaschen der schwerflüchtigen Komponenten aus dem Kreislaufmedium eintritt.

Eine zur Trennung von schwerflüchtigen Stoffen geeignete Apparatur aus zwei hintereinander geschalteten Bodenkolonnen wird beschrieben. Die Hauptkolonne besteht aus 3 Schüssen mit 17 Böden je Schuß, die Hilfskolonne aus 2 Schüssen mit 17 Böden je Schuß. Die Kolonnen sind für Drücke bis 150 bar und Temperaturen bis 120 °C ausgelegt. Auf die Eichung der für den Betrieb der Anlage erforderlichen Mengenmeßgeräte für kleine Flüssig-

keits- und Gasströme wird näher eingegangen.

Versuche zur Glyceridtrennung wurden bei einem Druck von 130 - 135 bar, einer Sumpftemperatur von 75 - 85 °C und einer Kopf-temperatur von 70 °C in der Hauptkolonne durchgeführt. Die Temperatur am Kopf der Hilfskolonne wurde auf 110 °C eingestellt.

Die Ergebnisse der Rektifikation bei totalem Rücklauf zeigten, daß eine Abtrennung von Monoglyceriden aus einem Glyceridge-misch möglich ist. Die Konzentration an Diglycerid im Kopfpro-dukt konnte bis unter die Nachweisbarkeitsgrenze vermindert werden.

Bei den im Rahmen der Arbeit durchgeführten Versuchen zur kon-tinuierlichen Rektifikation wurde der unterste Schuß in den Sumpf einbezogen, um ausreichenden Kontakt zwischen Blasenfü-lung und Kreisgas zu gewährleisten. Der Zulauf wurde oberhalb des mittleren Schusses zugegeben, so daß je 17 Böden als Verstär-kungs- und Abtriebskolonne arbeiteten. Bei einem Schleppmittel-anteil von 12 Gew% in der gasförmigen Phase und einem Rücklauf-verhältnis von 2,5 wurde ein Kopfprodukt mit 3 Gew% Diglycerid erhalten.

Die Beladung der Gasphase ist abhängig von der Gasgeschwindig-keit und dem Schleppmittelanteil, sie nimmt mit abnehmender Gas-geschwindigkeit und zunehmendem Schleppmittelanteil zu. Der Trennfaktor nimmt mit zunehmendem Schleppmittelanteil ab.

Das Auswaschen des Schwerflüchtigen aus dem Kreislaufgas war in allen Fällen befriedigend. Je nach Gasgeschwindigkeit und Schleppmittelanteil gelang eine Verminderung des Schwerflüchti-gen aus dem Kreislaufgas auf 1/50 - 1/500 der Beladung am Kopf der Hauptkolonne.

Mit Hilfe einer Stufenkonstruktion im Verteilungsdiagramm des pseudobinären Systems der Schlüsselkomponenten Monoglycerid und Diglycerid wurde die theoretische Stufenzahl für den Trennvorgang ermittelt. Anhand der Versuchsergebnisse und der theoretischen Stufenzahl wurde ein mittleres Verstärkungsverhältnis je Boden im Verstärkungsteil von 0,15 - 0,35 und im Abtriebs- teil von etwa 0,4 erhalten.

1 Einleitung

Wirkungsweise verdichteter Gase und ihre Anwendung

Seit der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts ist bekannt, daß die Konzentration schwerflüchtiger Stoffe in einem komprimierten Gas höher ist, als nach ihrem Dampfdruck erwartet werden sollte. Hierbei ist die Konzentration der schwerflüchtigen Stoffe im komprimierten Gas umso größer je höher der Druck bzw. die Dichte ist. Im Gleichgewicht kann die von der gasförmigen Phase bei hohen Drücken aufgenommene Stoffmenge mehrere Zehnerpotenzen über dem Wert liegen, der sich aufgrund des Dampfdruckes ergibt. In neuerer Zeit wird vielfach untersucht, ob die Löslichkeit von Stoffen in komprimierten Gasen für Trennprobleme genutzt werden kann.

Die ersten qualitativen Beobachtungen über die Lösefähigkeit komprimierter Gase stammen von Hannay und Hogarth¹⁾ aus dem Jahre 1880. Sie untersuchten die Löslichkeit von anorganischen Salzen in überkritischem Äthylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff. Später wurde die Untersuchung dieser Erscheinungen wieder aufgegriffen. Hier seien die Arbeiten von Eucken und Bressler²⁾ sowie von Braune und Strassmann³⁾ genannt, die quantitative Untersuchungen durchführten. Eucken und Bressler untersuchten die Sättigungsdampfdichte des Schwefelkohlenstoffs bei Anwesenheit von komprimierten Gasen (CO_2 , N_2 , H_2). Ihre Ergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt. Sie fanden, daß die Berthelot'sche Beziehung $a_{12} = \sqrt{a_{11} \cdot a_{22}}$ für den Zusammenhang zwischen den Konstanten der gegenseitigen Molekularattraktion a_{12} und den van der Waals'schen Konstanten der reinen Komponenten a_{11} , a_{22} annähernd erfüllt ist. Die Untersuchungen von Braune und Strassmann am System Jod / CO_2 bei Drücken bis 50 bar ergaben, daß der Koeffizient der gegenseitigen Molekularattraktion a_{12} für J_2 / CO_2 nach van der Waals der Temperatur umgekehrt proportional ist. Die Autoren ermittelten aus dem Wechselwirkungskoeffizienten a_{12} die Lösungswärme des Jods in flüssigem CO_2 in guter Übereinstimmung mit anderen Meßergebnissen.

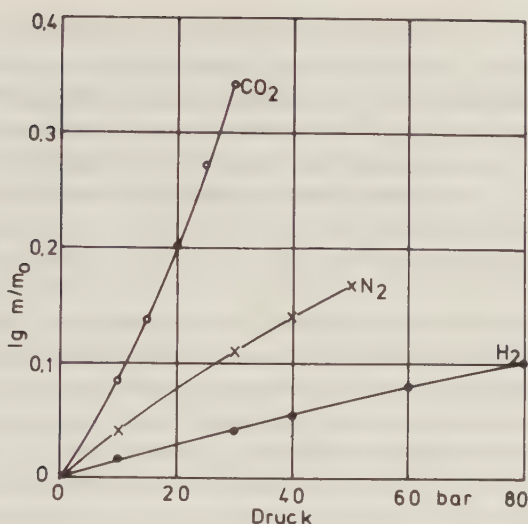


Abb. 1 Relative Konzentrationserhöhung von CS₂ in H₂, N₂ und CO₂ in Abhängigkeit vom Druck bei 0 °C

Zusammenfassende Darstellungen der Ergebnisse der zahlreichen Untersuchungen über Gas-Flüssigkeitsgleichgewichte bei hohen Drücken geben unter anderem Zhuze⁴⁾, Booth und Bidwell⁵⁾, Sage und Lacey⁶⁾, Robin und Vodar⁷⁾, Valteris⁸⁾, Weale⁹⁾, Brunner¹⁰⁾, Prausnitz¹¹⁾, Franck¹²⁾ und Tödheide¹³⁾.

In der Technik begegnete man dem Phänomen, daß komprimierte Gase Eigenschaften eines Lösungsmittels besitzen schon relativ früh bei der Entwicklung von Hochdruckprozessen. Beispielsweise löst sich Schmieröl merklich in verdichteten Gasen, was zu Schwierigkeiten beim Betrieb von Gaskompressoren führte. Bei der Inbetriebnahme von Hochdruckdampfkesseln beobachtete man, daß sich das im Speisewasser gelöste Salz im Gas löst und bei der Entspannung in den Turbinen ausfällt. Dies führte zum Einsatz von vollentsalztem Kesselspeisewasser in Hochdruckkesseln^{14,15,16)}.

Auch in der Natur kann die lösende Wirkung verdichteter Gase beobachtet werden. In Erdgaslagerstätten sind bei hohem Druck und hoher Temperatur beträchtliche Mengen hochsiedender Kohlenwasserstoffe im Gas gelöst¹⁷⁾. Die Lösefähigkeit von Gasen unter hohem Druck scheint auch bei der Migration der Erdöle eine Rolle zu spielen¹⁸⁾. Die Lösung von anorganischen Verbindungen im hochgespannten Wasserdampf ist die Grundlage für die hydrothermale Entstehung vieler Mineralien.

Diese Erscheinungen der Löslichkeit von Stoffen in komprimierten Gasen, die in der Natur und in der Technik, zunächst als unerwünschter Effekt, beobachtet wurden, forderten dazu heraus, von dieser Eigenschaft der komprimierten Gase technischen Gebrauch zu machen. Gegen Mitte dieses Jahrhunderts wuchs das Interesse an der Fragestellung außerordentlich. Einige Gründe für dieses Interesse seien angeführt: a) die lösende Wirkung der komprimierten Gase läßt sich durch eine Veränderung des Druckes beeinflussen; b) die Gase können leicht regeneriert werden; c) zumindest einzelne Gase haben selektiv lösende Eigenschaften. Zusammenfassende Darstellungen über Fragen der Anwendung komprimierter Gase zur Stofftrennung werden von Zhuze¹⁹⁾, Valteris^{8,20)}, Ellis²¹⁾, Paul und Wise²²⁾, Peter, Brunner und Riha²³⁾ sowie von Pilz²⁴⁾ gegeben.

Die ersten Vorschläge, die lösende Wirkung komprimierter Gase technisch zu nutzen, kamen aus dem Bereich der Erdölindustrie und befaßten sich mit der Entasphaltierung von Ölen. Messmore²⁵⁾ beschreibt in seinem Patent ein Verfahren, nach welchem die paraffinischen und nicht asphaltischen Teile eines Rohöles durch Erdgas bei hohen Drücken von ca. 600 bar und Temperaturen von 20 - 250 °C aufgelöst werden und der Asphalt mit dem darin gelösten Erdgas als flüssige Phase zurückbleibt. Die beiden Phasen werden getrennt und die im komprimierten Gas gelösten Anteile durch Kühlen und Entspannen kondensiert und abgezogen. Die flüssige asphaltische Phase wird ebenfalls abgezogen und entspannt, wobei bei der Entspannung im selben Maß wie das Erdgas entweicht, Naphta zugesetzt wird, damit der flüssige Zustand erhalten bleibt. Dieses Verfahren wird auch in dem bekannten

Buch von Kalichevsky und Kobe²⁶⁾ beschrieben.

Im November 1955 meldeten Zhuze und Kapelyushnikov²⁷⁾ ein im Prinzip dem Verfahren von Messmore analoges Verfahren zur Entasphaltierung von Erdöl zum Patent an. Als Lösungsmittel wird eine Propan-Propylen-Fraktion verwendet, welche bei einem Druck von 100 - 150 bar den Kohlenwasserstoffanteil des Rohmaterials gut löst, nicht jedoch den Teer- und Asphaltanteil. Die Gasphase wird abgezogen und auf 50 bar entspannt, wobei das entasphaltrierte Öl ausfällt und das gasförmige Lösungsmittel regeneriert wird (Abb. 2). Die Temperatur im Mischer und Abscheider wird dabei etwas höher gehalten als die kritische Temperatur des Lösungsmittels - in dem erwähnten Beispiel beträgt die Temperatur 100 °C. Der Prozeß ist einstufig und verläuft kontinuierlich. Das im Abscheider regenerierte Gas wird rekomprimiert und

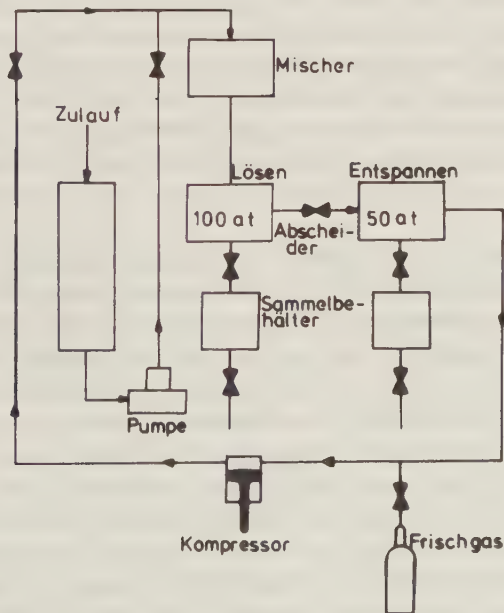


Abb. 2 Verfahren zum Entfernen von Harz und Asphalt aus Erdöl

dem Mischer erneut zugeführt. Die Fraktionen in den Abscheidern werden im Sammelbehälter auf atmosphärischen Druck entspannt. Im Vergleich zur Deasphaltierung mit flüssigem Propan soll sich ein günstigeres Verhältnis von Lösungsmittel zu Öl, eine leichtere Regeneration und eine kleinere Anlage ergeben.

Zhuze und Mitarbeiter führen weitere Anwendungsmöglichkeiten komprimierter Gase an. So berichten Zhuze, Jushkevic und Gekker²⁸⁾ über die Extraktion von Lanolin aus Wollfett mit Hilfe komprimierter Gase. Verwendet werden Kohlenwasserstoffe bei einer Temperatur oberhalb ihrer kritischen Temperatur. Bei den Versuchen wurden Propan, Propylen sowie Propanpropylenfraktionen bei 100 - 105 °C verwendet. Diese Temperaturen liegen über den kritischen Temperaturen des Propan und des Propylens (96,8 und 91,4 °C). Das Produkt wird nach der Entspannung in einem Abscheidebehälter vom Gas getrennt. Je nach Extraktionsdruck unterscheiden sich die extrahierten Produkte durch Farbe, Tropfpunkt, Molekulargewicht und Säuregehalt. Das als Lösungsmittel dienende Gas wird im Kreislauf geführt. Bei der Entspannung vom Lösedruck in Höhe von 90 - 110 at auf einen Druck von 40 - 50 at fällt das gelöste Lanolin aus. Das regenerierte Gas wird über einen Kompressor in den Prozeß zurückgegeben. Das Wollfett wird dem Extraktor kontinuierlich zugeführt.

Ein ähnliches Verfahren wird von Zhuze, Safranova und Jushkevic²⁹⁾ zum Extrahieren von Ozokerit aus Ozokeriterzen mit Hilfe von komprimierten Gasen beschrieben. Es wird unter ähnlichen Bedingungen gearbeitet wie bei der Extraktion des Lanolins aus Wollfett. Das überkritische Lösungsmittel ist wieder eine Propan-Propylen-Fraktion, die Temperatur liegt bei 100 °C, also oberhalb der kritischen Temperatur des komprimierten Gases. In der Säule, in der sich das Gas mit Ozokerit belädt, bewegt sich der Arbeitsdruck zwischen 75 und 150 bar, in einem nachgeschalteten Abscheider wird das Gas auf etwa 50 bar entspannt, wobei das gelöste Produkt, d.h. Rohozokerit ausfällt. Das regenerierte Gas wird vom Kompressor angesaugt, auf Ausgangsdruck verdichtet und in die Säule zwecks weiterer Extraktion zurückgeführt. Der optimale Extraktionsdruck liegt bei 120 bar, bei höheren Drück-

ken werden zusätzlich Asphaltharzkomponenten im Gas gelöst. Das gewonnene Ozokerit ist durch eine hellbraune Färbung gekennzeichnet und enthält weniger Harze als Rohozokerite, die durch Benzinextraktion erhalten werden.

Zhuze und Scheremeta³⁰⁾ beschreiben ein Verfahren zur Reinigung des im zuvor beschriebenen Beispiel gewonnenen Rohozokerits durch Extraktion mit Hilfe von gasförmigen Lösungsmitteln. Aus dem Rohozokerit müssen die Asphaltharzverbindungen entfernt werden, um das handelsübliche Zeresin zu erhalten. Als gasförmige Lösungsmittel werden Propan, Propylen sowie deren Gemische verwendet. Die Temperaturen liegen bei 100 °C, die Extraktionsdrücke betragen 60 - 100 bar und die Drücke im Abscheider liegen zwischen 40 - 50 bar. In den Abscheidern ist bei den gewählten Drücken kein Zeresin im Gas gelöst. Das Zeresin wird flüssig abgezogen, das Gas wird rekomprimiert und der Extraktionssäule erneut zugeführt.

Die Möglichkeit, Kohlenwasserstoffe aus tonhaltigem Gestein in einem Verfahren ähnlich den oben beschriebenen abzutrennen, wurde von Thodos³¹⁾ gezeigt. Dabei werden ca. 70 % der im Gestein enthaltenen Bituminate mit Hilfe von Kohlendioxid bei 40 °C und 300 atm extrahiert.

Aromastoffe können aus pflanzlichen Rohstoffen mit Hilfe von komprimiertem Kohlendioxid als Lösungsmittel extrahiert werden. Das Verfahren wurde von Vitzthum und Mitarbeitern³²⁾ entwickelt; für die Extraktion von Coffein aus Kaffeebohnen ist bereits eine Anlage im Technikumsmaßstab in Betrieb. Von Vitzthum, Werkhoff und Hubert³³⁾ wird ein Verfahren zur Gewinnung von Kakaobutter und Aromastoffen aus Kakao beschrieben. Hierbei wird in einem einstufigen Prozeß das Kakao-Aroma und die Kakaobutter aus der Kakao-Masse abgetrennt (Abb. 3). Das komprimierte CO₂ wird bei ca. 50 °C und 320 bar durch die geschmolzene Kakao-Masse geführt und belädt sich mit Kakao-Aroma und Kakaobutter. Die beladene Gasphase wird über ein Entspannungsventil in einen Abscheider geführt: bei Entspannung auf den Druck von 65 bar werden das Kakao-Aroma und die Kakaobutter aus

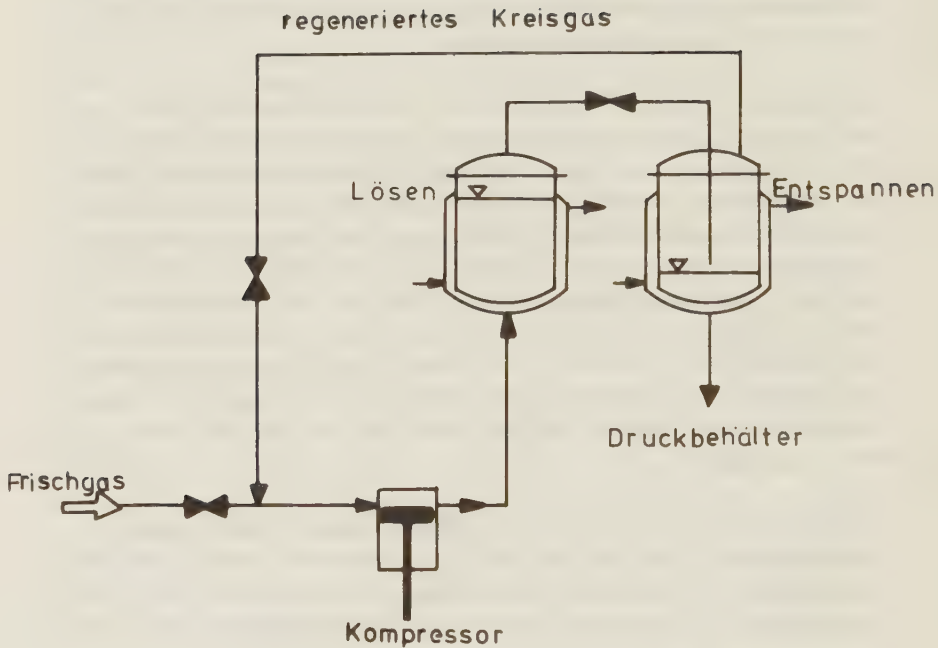


Abb. 3 Verfahren zur Gewinnung von Kakao-Aroma und Kakao-butter aus Kakao

dem Gasstrom ausgeschieden. Das regenerierte Gas wird nach Rekompensation dem Druckbehälter zu erneuter Beladung zugeführt. Auf diese Weise wird im Entspannungsbehälter eine größere Menge leicht gelblicher Kakaobutter mit einem intensiven Kakaogeruch gewonnen. Von diesem CO_2 -Extrakt werden durch atmosphärische Wasserdampfdestillation die flüchtigen Stoffe abgetrennt.

Whitehead und Williams³⁴⁾ beschreiben ein Verfahren zur Extraktion von Kohle mit komprimierten Gasen. Extrahiert werden Kohlebestandteile, die bei 400°C flüssig sind, aus den vorwiegend mineralischen Bestandteilen der Kohle bei 350°C und 100 bar mit überkritischem Toluol. Dabei wurden bis zu 30 %

der eingesetzten Kohlemasse extrahiert und in Entspannungsgefäßen aufgefangen.

Bei den bisher beschriebenen Verfahren handelt es sich um einstufige Prozesse. Die Leistungsfähigkeit der Trennverfahren kann aber in Mehrstufenprozessen mit Gegenstrom erheblich erhöht werden. Zosel³⁵⁾ beschreibt ein kontinuierliches Mehrstufenverfahren, bei dem als Lösungsmittel ein komprimiertes Gas verwendet wird. Bevorzugt wird eine Arbeitstemperatur, die zwischen der kritischen Temperatur des Gases und 100 °C darüberliegt. Bei den Versuchen befindet sich das zu trennende Gemisch in einer Füllkörperkolonne, wo es mit dem komprimiertem Gas in engen Kontakt gebracht wird (Abb. 4). Das mit den aufgelösten Anteilen des Blaseninhalts beladene komprimierte Gas durchstreicht die Füllkörperkolonne. Durch den fingerartigen Dephlegmator am Kopf der Kolonne wird das Gas aufgeheizt. An dieser Heizfläche scheidet sich der Hauptanteil des vom Inertgasstrom mitgenommenen Stoffgemisches ab, welches zum Teil den Rücklauf in der Kolonne bildet und zum Teil als Produkt abgezogen wird. Der am Kopf der Kolonne austretende Gasstrom wird entspannt, wobei die restlichen Anteile der gelösten Verbindungen als Produkt abgeschieden werden. Das Kreisgas, welches nach der Entspannung vom Produkt befreit ist, wird über einen Kompressor in den Sumpf der Kolonne zurückgeführt. Das Produkt wird demnach durch eine Entspannung der beladenen Gasphase gewonnen.

Ein ähnliches Schema eines Vielstufenprozesses wurde von Ellis²¹⁾ diskutiert (Abb. 5). Es unterscheidet sich von dem vorher beschriebenen Verfahren dadurch, daß eine Bodenkolonne verwendet wird und kein Dephlegmator vorgesehen ist. Die gesamte, vom komprimierten Gas mitgeführte Stoffmenge wird durch Entspannung freigesetzt. Ein Teil des abgetrennten Produktes wird als Rücklauf in die Kolonne zurückgepumpt, der andere Teil als Produkt abgezogen. Das gereinigte entspannte Gas wird rekomprimiert und in den Sumpf der Kolonne zurückgeführt. Durch stufenweise Entspannung können verschiedene Produkte erhalten werden.

Göthel³⁶⁾ berichtet über Versuche zur Trennung schwerflüchtiger

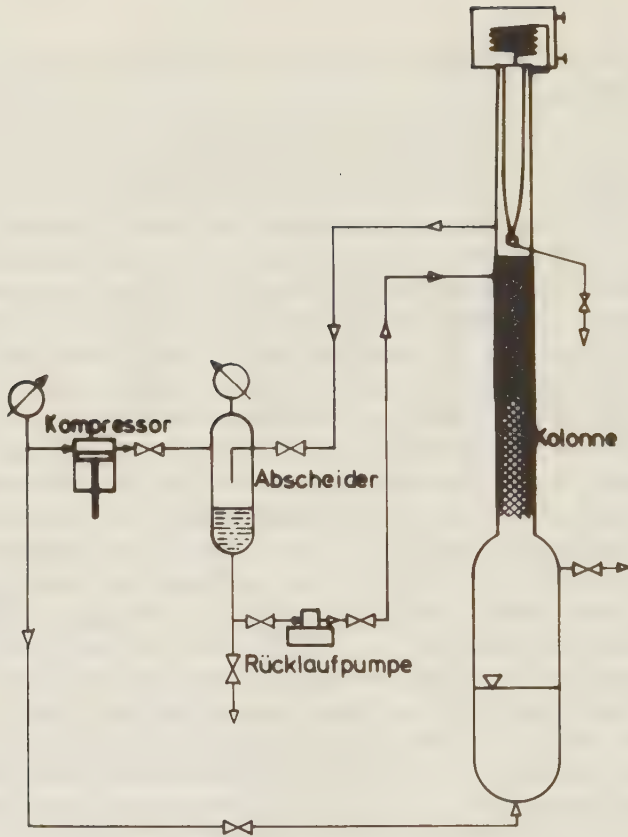


Abb. 4 Vielstufen-Trennverfahren mit überkritischen dichten Gasen nach ZOSEL

Alane bei relativ geringen Temperaturen mit Hilfe der oben beschriebenen Arbeitsweisen. Als komprimierte Gase dienten dabei Äthan bzw. Äthylen. Beispielsweise konnte aus einem Gemisch aus Triäthylalan und Trioctenylalan bei Drücken zwischen 77 und 98 bar und Raumtemperatur mit Äthylen als komprimiertem Gas eine Fraktion mit einem Gehalt von 92 Mol% Trioctenylalan erhalten werden.

Allen bisher beschriebenen Verfahren ist gemeinsam, daß ein zu

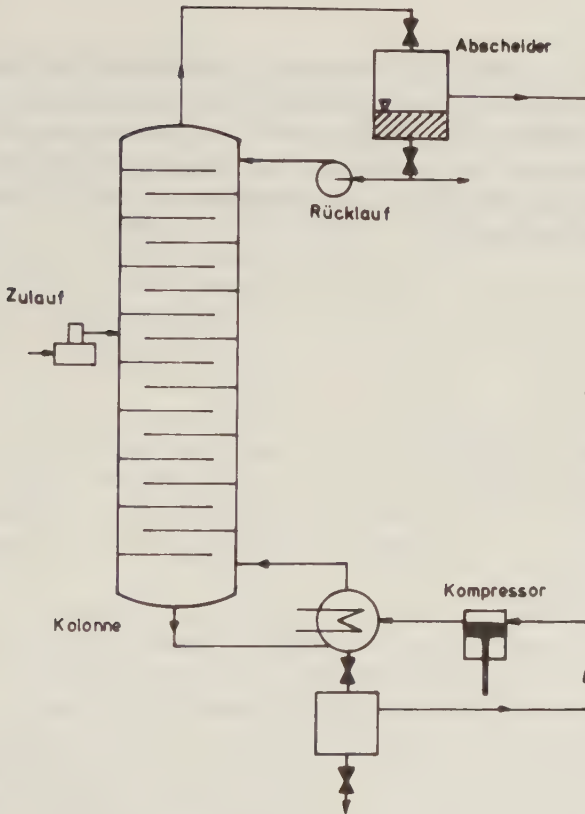


Abb. 5 Vielstufen-Trennverfahren mit Überkritischen dichten Gasen nach ELLIS

trennendes Gemisch mit einem komprimierten Gas in Kontakt gebracht und anschließend der in der Gasphase gelöste Stoff durch Entspannung ausgeschieden wird. Das Gas wird nach der Rekompensation dem Druckbehälter zur erneuten Beladung mit schwerflüchtigem Stoff zugeführt. Die Beladung kann durch die Wahl eines geeigneten Gases sowie durch Druck und Temperatur beeinflusst werden. Eine Auftrennung der in der Gasphase gelösten Produkte ist bei stufenweiser Entspannung mit Hilfe einer Reihe von Entspannungsgefäßen möglich, die bei verschiedenen Drücken und zum Teil bei verschiedenen Temperaturen arbeiten.

In der vorliegenden Arbeit soll die Stofftrennung mit Hilfe eines komprimierten Gases untersucht und geprüft werden, ob durch Hinzufügen eines Schleppmittels Verbesserungen möglich sind³⁷⁾. Die neue Verfahrensweise wurde anhand der Trennung von Ölsäure-Glyceriden unter Zuhilfenahme von CO_2 als komprimiertem Gas untersucht.

2 Phasengleichgewichte mit komprimierten Gasen

Denkt man an die Stofftrennung mit Hilfe komprimierter Gase, so stehen folgende Fragen im Vordergrund:

- 1) Unter welchen Bedingungen ist die Löslichkeit der schwerflüchtigen Stoffe in der gasförmigen Phase für ein wirtschaftliches Trennverfahren ausreichend?
- 2) Unter welchen Bedingungen und mit Hilfe welcher Zusätze wird eine ausreichende Trennwirkung für den Phasenübergang gasförmig - flüssig erhalten?

Zur Beantwortung dieser Fragen muß das Phasengleichgewicht gasförmig - flüssig im System aus den zu trennenden schwerflüchtigen Stoffen, den komprimierten Gasen und gegebenenfalls dem Schleppmittel in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Konzentration der einzelnen Stoffe bekannt sein.

Über die Abhängigkeit der Gasdichte vom Druck sollen die in Abb. 6 wiedergegebenen Isothermen für Propan einen Überblick geben²²⁾. Aufgetragen ist die Dichte des Propanes über dem Druck bei verschiedenen Temperaturen. Die kritische Temperatur des Propanes beträgt $369,8^{\circ}\text{K}$. Bei Temperaturen weit oberhalb der kritischen Temperatur, z. B. bei 520°K steigt die Dichte annähernd linear mit dem Druck, obwohl Abweichungen vom idealen Gas bei hohen Drücken zu beobachten sind.

Mit Annäherung an die kritische Temperatur sind die Isothermen stark gekrümmt. Unterhalb der kritischen Temperatur tritt ein Phasenübergang gasförmig - flüssig auf, der bei einer bestimmten Temperatur bei konstantem Druck abläuft, z. B. bei 360°K zwischen B und C. Das flüssige Propan besitzt bekannte Eigenschaften als Lösungsmittel. Betrachten wir nun komprimiertes Propangas, können wir ähnliche Lösungseigenschaften vermuten, wenn die Gasdichten der Flüssigkeitsdichte bei Punkt C entsprechen. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn das Propan bei 400°K auf einen Druck von 105 bar komprimiert wird. Wird die Temperatur auf 520°K erhöht, kann eine ähnliche Dichte wie die der Flüssigkeit nur durch Anwendung viel höherer Drücke er-

reicht werden.

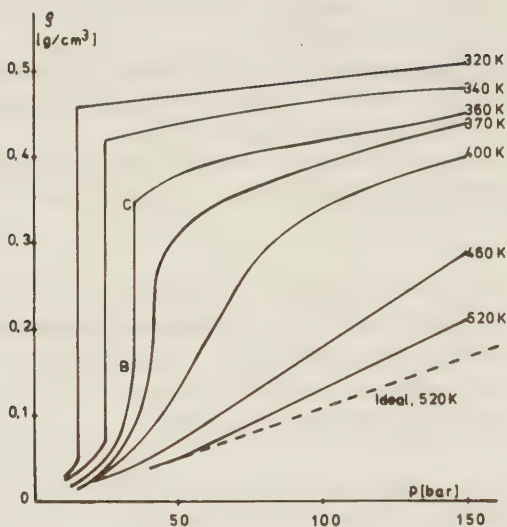


Abb. 6 Abhängigkeit der Gasdichte des Propans vom Druck bei verschiedenen Temperaturen

In Abb. 7 ist das Phasenverhalten einer reinen Substanz in einem Druck-Temperatur-Diagramm schematisch dargestellt. Es existieren drei Gebiete, in denen der betreffende Stoff aus einer einzigen Phase besteht. Die Gebiete sind durch Linien getrennt, die diejenigen Zustandspunkte miteinander verbinden, bei denen zwei Phasen miteinander koexistieren. Im Punkt T befinden sich alle drei Phasen miteinander im Gleichgewicht. Die Dampfdruckkurve TK endet am kritischen Punkt K. Entlang der Linie TK stehen also gasförmige und flüssige Phase miteinander im Gleichgewicht. Im Falle einer reinen Substanz kann bei einer Temperatur, die höher ist als die kritische Temperatur, zwischen gasförmigem und flüssigem Zustand nicht mehr unterschieden werden. Auf dem durch den eingezeichneten Pfeil gekennzeichneten Weg kann ein gasförmiger reiner Stoff ohne Kondensationsvorgang unter Ausbildung einer Grenzfläche in den flüs-

sigen Zustand überführt werden; der zweiphasige Kondensationsprozeß entfällt bei einem solchem Vorgang.

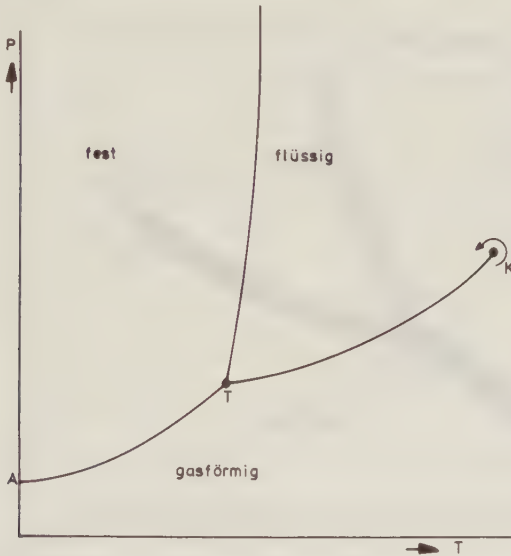


Abb. 7 Phasendiagramm eines Einstoffsystems

Bei Mischungen sind die Verhältnisse komplizierter. Ihre Eigenschaften hängen außer von Druck und Temperatur auch von der Zusammensetzung der Mischung ab. Während beim reinen Stoff die Zustandsgebiete der Phasen durch Linien getrennt werden, sind bei einer Mischung Übergangsbereiche vorhanden (Abb. 8).

Hat man ein Gemisch vorliegen, bei dem die kritische Temperatur einer Komponente unterhalb der Systemtemperatur liegt, so erreicht das Zweiphasengebiet nicht mehr die Ordinate der reinen überkritischen Komponente in einem Druck-Konzentrations-Diagramm (P - x -Diagramm). Es wird die in Abb. 9 dargestellte typische Form eines P - x -Diagrammes eines binären Systems mit einer überkritischen Komponente erhalten. Die eingezeichnete Schleife stellt eine Isotherme dar. Sie umgrenzt das Koexistenzgebiet von gasförmiger und flüssiger Phase. Die Konzentration des unterkriti-

tischen Stoffes in der Gasphase nimmt bis zu einem Minimum ab,

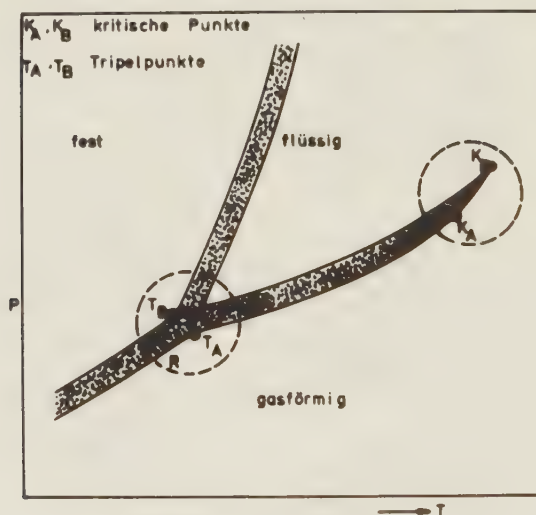


Abb. 8 Phasendiagramm eines binären Systems

(kritischer Punkt 2. Ordnung P_K'), um mit Erhöhung des Druckes bis zum kritischen Punkt 1. Ordnung P_K wieder zuzunehmen. Links der Linie $P_A - P_K$ ist also das Existenzgebiet der flüssigen Phase, rechts der Linie $P_A - P_K' - P_K$ ist das Gebiet der gasförmigen Phase. Die Zusammensetzung koexistierender Phasen kann aus dem Schnittpunkt der Isothermen mit der Konnode für den betreffenden Druck abgelesen werden. Eine Mischung der Zusammensetzung x_1 zerfällt z. B. beim Druck P_1 in eine gasförmige Phase der Zusammensetzung x_1'' und eine flüssige Phase der Zusammensetzung x_1' . Mit zunehmendem Druck nähern sich die Zusammensetzungen der koexistierenden gasförmigen und flüssigen Phasen einander an, bis sie beim kritischen Punkt 1. Ordnung P_K gleiche Zusammensetzung haben. Bei höheren Drücken als P_K liegt eine Mischung der betreffenden Temperatur nur in einer Phase vor, unabhängig von der

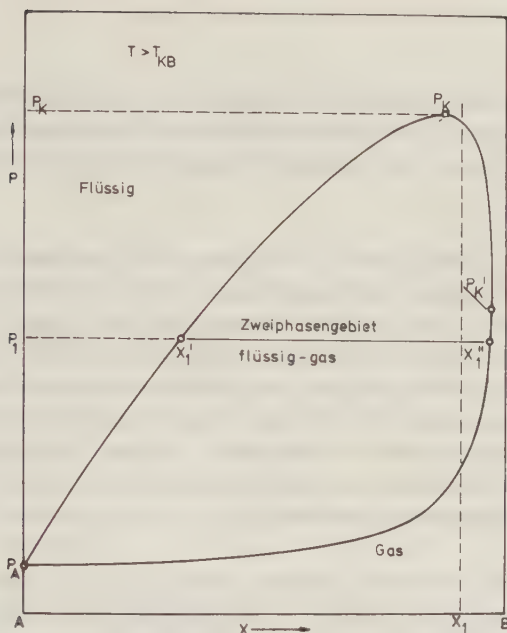


Abb. 9 P, x-Diagramm eines binären Systems mit überkritischer Komponente

Zusammensetzung. In diesem Bereich wird die Mischung als überkritisch bezeichnet. Für eine andere Temperatur ergibt sich ein anderer kritischer Druck der Mischung. So ergibt sich in räumlicher Darstellung des Zustandes eines binären Gemisches als Funktion von Druck, Temperatur und Zusammensetzung eine Fläche. Oberhalb und unterhalb davon liegt nur eine Mischphase vor. In dem von der Fläche eingeschlossenen Gebiet können gasförmige und flüssige Phase nebeneinander bestehen. Das Zweiphasengebiet ist der Bereich, in dem Trennverfahren möglich sind.

Bei einem ternären System werden die Phasengleichgewichte bevorzugt in Dreieckskoordinaten dargestellt. Diese Darstellung bietet sich auch für Mehrstoffsysteme an, wenn mehrere Komponenten mit einem gemeinsamen Merkmal in der Weise zu Gruppen zusammengefaßt werden können, daß ein pseudoternäres System entsteht. Von Interesse für die Stofftrennung mit überkritischen

Gasen unter Zuhilfenahme eines Schleppmittels sind pseudoternäre Systeme, bei denen ein Komponentenpaar eine Mischungslücke aufweist, bzw. bei denen zwei Komponentenpaare eine Mischungslücke aufweisen.

Die beiden Fälle sind in Abb. 10 dargestellt. Sie gelten jeweils für konstante Temperatur und konstanten Druck. Die Ecken der Dreiecke A, B und C stellen die Komponenten dar - dabei ist angenommen, daß A den schwerflüchtigen Stoff bzw. das Gemisch aus schwerflüchtigen Stoffen, B das komprimierte Gas und C das Schleppmittel darstellt. Die Punkte D und E stellen die gesättigten Lösungen im Zweistoffsystem A - B dar. Die Kurve DNPLe stellt die gesättigten Lösungen des Dreistoffsystems dar und wird Phasengrenzkurve genannt.

Alle Lösungen mit Zusammensetzungen, deren Zustandspunkte innerhalb der Mischungslücke liegen, z. B. Punkt M sind zweiphasig, stellen also den Bereich dar, in dem eine Stofftrennung möglich ist.

Befinden sich zwei Phasen der Zusammensetzung L und N im Gleichgewicht, wird die Verbindung der entsprechenden Zustandspunkte als Konnode bezeichnet. Zerfällt eine Mischung M in die Phasen der Zusammensetzung L bzw. N, so ist die gegenseitige Lage von L, M und N durch die Mischungsregel festgelegt.

$$L + N = M \quad (1)$$

$$\frac{L}{N} = \frac{\overline{MN}}{\overline{ML}} \quad (2)$$

Der Fall, bei dem nur ein Komponentenpaar eine Mischungslücke bildet, tritt dann auf, wenn das System komprimiertes Gas - Schleppmittel überkritisch ist. Ist das System komprimiertes Gas - Schleppmittel unterkritisch, so bilden zwei Komponentenpaare eine Mischungslücke.

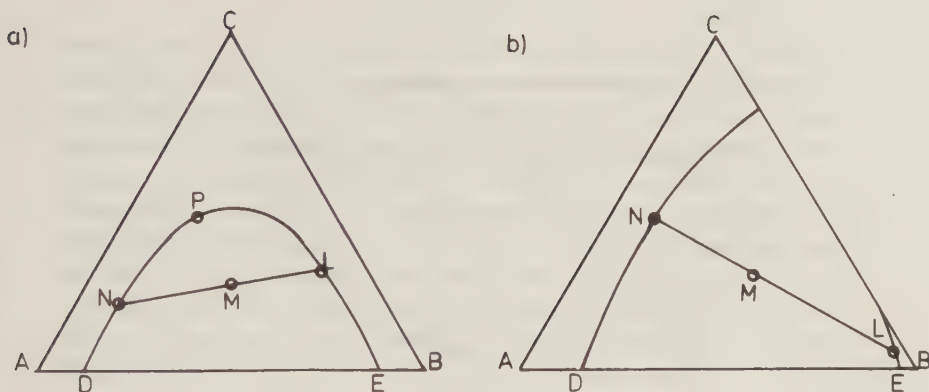


Abb. 10 Phasendiagramm eines ternären Systems in Dreiecks-
koordinaten

Soll bei einer bestimmten Temperatur t_1 (Abb. 11) eine binäre Mischung der Zusammensetzung x_1 in eine gasförmige und eine flüssige Phase getrennt werden, so daß die gasförmige Phase einen möglichst großen Anteil an schwerflüchtiger Komponente aufnimmt, wird man den Druck P_1 im System zweckmäßigerweise so einstellen, daß er zwischen dem kritischen Druck erster Ordnung und dem kritischen Druck zweiter Ordnung liegt (Für technische Zwecke wird eine hohe Konzentration des Schwerflüchtigen, bezogen auf das Apparatevolumen angestrebt und nicht eine hohe Konzentration, bezogen auf die Gasmenge). Mit Annäherung an den kritischen Druck des Systems nimmt die flüssige Phase erhebliche Mengen der leichteren Komponente auf, beim kritischen Druck werden beide Phasen identisch. Der Arbeitsdruck P_1 bei einem technischen Trennprozeß muß um einen solchen Betrag geringer als der kritische Druck sein, daß die Dichten der beiden Phasen sich genügend unterscheiden, um eine schnelle Trennung zu ermöglichen.

Ein ternäres System, das aus zwei schwerflüchtigen Komponenten und einem komprimierten Gas besteht, ist in Abb. 12 schematisch dargestellt. Das Diagramm gilt für konstante Temperatur, die

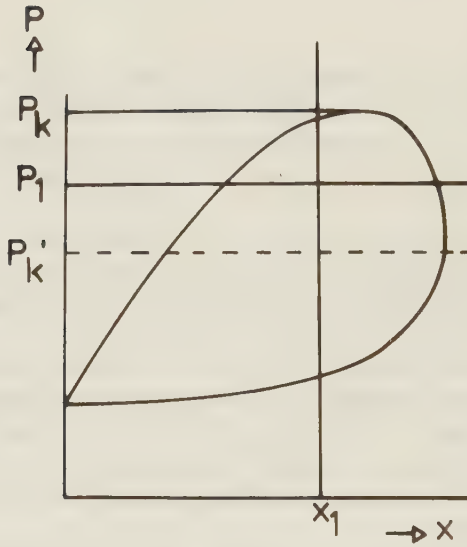


Abb. 11 P - x -Diagramm eines binären Systems

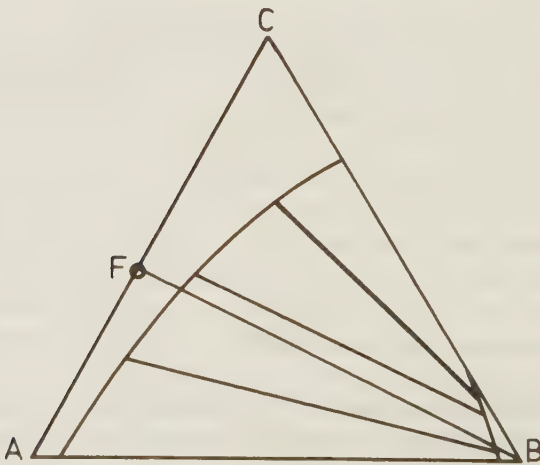


Abb. 12 Gleichgewichtsdiagramm eines ternären Systems bei konstantem Druck

Ecken A und C stellen die reinen schwerflüchtigen Komponenten, B das komprimierte Gas dar. Soll ein Gemisch F der schwerflüchtigen Komponenten im Gas B gelöst werden, wird der Druck möglichst hoch gewählt, um eine große Konzentration der schwerflüchtigen Komponenten im Gas zu erzielen. Der Anteil der schwerflüchtigen Stoffe in der gasförmigen Phase hängt außerdem von dem Mischungsverhältnis und der Lage der Konnoden ab. Die Neigung der Konnoden gibt die Selektivität des komprimierten Gases für die schwerflüchtigen Komponenten an. Der Trennfaktor α_{21} zwischen den schwerflüchtigen Komponenten ist wie folgt definiert:

$$\alpha_{21} = \frac{x_1 \cdot y_2}{x_2 \cdot y_1} = \frac{K_2}{K_1} \quad (3)$$

Der Dichteefluß bei konstanter Temperatur auf die Löslichkeit von Methanol in H_2 , N_2 , CH_4 und CO_2 nach Messungen von Krichevsky und Korolewa³⁸⁾ ist in Abb. 13 dargestellt. Mit zunehmender Dichte bzw. zunehmendem Druck nimmt die Konzentration der Flüssigkeit in der Gasphase zu.

Der Einfluß der Temperatur bei gegebenem Druck auf die Konzentration der unterkritischen Komponente im komprimierten Gas ist komplizierter. Bei konstantem Druck kann durch eine Temperaturänderung die Löslichkeit in der Gasphase beeinflußt werden. Bei mäßigen Drücken führt Erhöhen der Temperatur im allgemeinen zu einer Verminderung der Löslichkeit der schwerflüchtigen Komponente. Bei hohen Drücken bewirkt dagegen eine Temperaturerhöhung eine Zunahme der Löslichkeit, wie aus Abb. 14 hervorgeht, in der Meßergebnisse von Tsekhanskaja, Jomtev und Mashkina³⁹⁾ am System Naphthalin - Äthylen wiedergegeben sind.

Das Lösungsverhalten eines Stoffes in einem komprimierten Gas kann in weiten Grenzen durch Hinzufügen einer weiteren Komponente beeinflußt werden. Dies sei an den Untersuchungsergebnissen von Valteris⁸⁾ erläutert. Er untersuchte die Löslichkeit von Chinolin im komprimierten Äthylen und setzte dem bi-

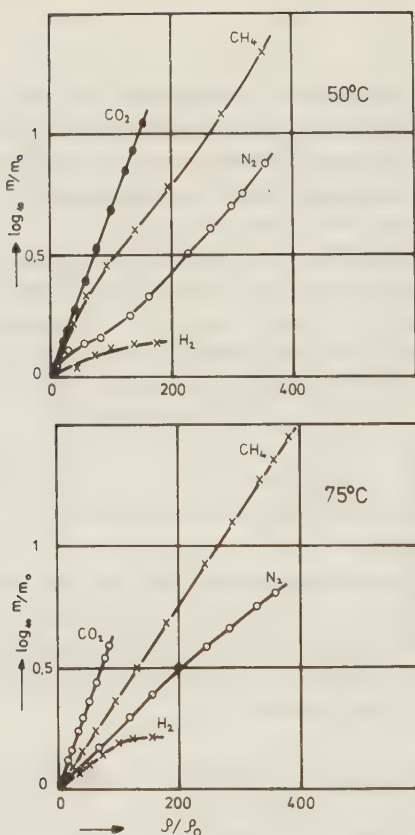


Abb. 13 Relative Konzentrationserhöhung von Methanol in H_2 , CH_4 und CO_2 bei 50 ° und 75 °C in Abhängigkeit von der relativen Gasdichte p/p_0
 p_0 = Dichte bei 0 °C und 1 bar

nären System einmal 2,4 Xylenol und das andere Mal Dodekan zu. Die Ergebnisse sind in Abb. 15 dargestellt. Bei Anwesenheit von 2,4 Xylenol nimmt die Löslichkeit des Chinolins im komprimierten Äthylen mit steigender Temperatur ab, bei Anwesenheit von Dodekan nimmt die Löslichkeit des Chinolins im Äthylen mit wachsender Temperatur zu.

Schließlich sei noch das Verhalten der flüssigen Phase be-

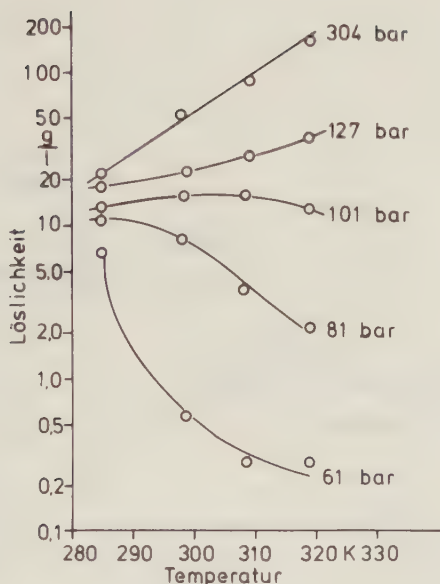


Abb. 14 Löslichkeit von Naphtalin in komprimiertem Äthylen in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Drücken

trachtet. Grundsätzlich nimmt die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit mit dem Druck zu. Das wird an einigen Beispielen in Abb. 16 gezeigt⁹⁾. Der Konzentrationsanstieg ist oft über weite Druckbereiche linear. Der Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit eines Gases in einer flüssigen Phase ändert sich zuweilen mit dem Druck. Hierüber gibt das Beispiel der Löslichkeit von Monochlortrifluormethan in Ölsäure einen Eindruck²³⁾. Bei geringen Drücken nimmt die Löslichkeit von Monochlortrifluormethan (CClF_3) mit wachsender Temperatur ab, bei hohen Drücken jedoch zu (Abb. 17).

Wie schon die Untersuchungsergebnisse von Valteris am System Chinolin - Äthylen gezeigt haben, kann durch Zugabe eines dritten Stoffes die Löslichkeit eines Stoffes im komprimierten Gas beeinflusst werden. Deshalb liegt der Gedanke nahe, durch Zuga-

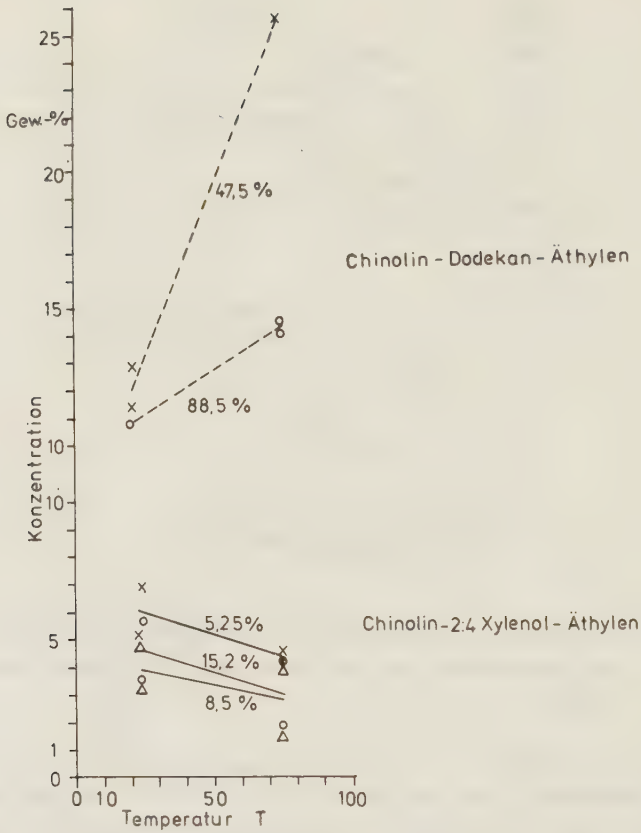


Abb. 15 Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit im komprimierten Gas in den Systemen Chinolin/Dodekan/Äthylen (oben) und Chinolin/2,4-Xylenol/Äthylen (unten). Parameter sind Gew% Chinolin in Dodekan bzw. 2,4-Xylenol

be eines geeigneten Stoffes das Phasenverhalten eines Systems gezielt zu verändern. In Abb. 18 ist ein System aus einer schwerflüchtigen Komponente A (gegebenenfalls einem Gemisch aus schwerflüchtigen Komponenten, also einer Pseudokomponenten A), aus Schlepptmittel C und dem komprimierten Gas B schematisch dargestellt. In Abb. 18 b und c sind für konstanten

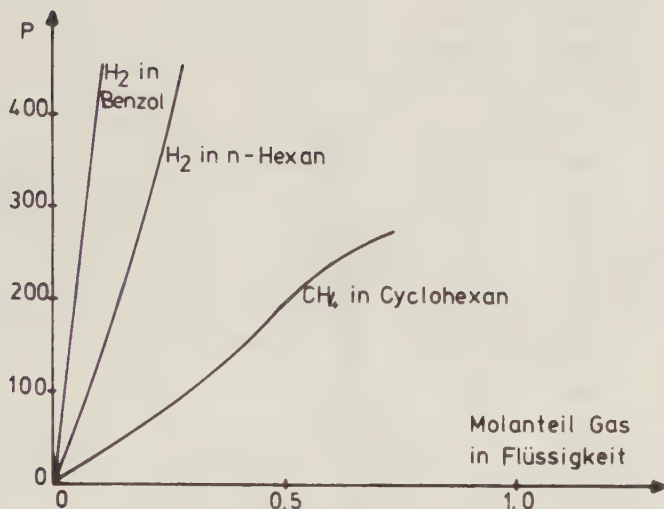


Abb. 16 Druckeinfluß auf die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Druck verschiedene Isothermen eingezeichnet. Bei der Temperatur t_1 hat das binäre System A - B eine Mischungslücke.

Die Zusammensetzung des Zulaufs F und das Lösungsmittelverhältnis $v = S/F$ müssen günstig gewählt werden, um eine hohe Anreicherung in der Gasphase zu erreichen. Der Mischpunkt, der vom Lösungsmittelverhältnis abhängt, muß im Zweiphasengebiet liegen. Die durch den Mischpunkt verlaufende Konnode sollte eine Gasphase mit einem möglichst hohen Gehalt an Schwerflüchtigem ergeben. In Abb. 18 a ist für das binäre System aus Schleppmittel C und komprimiertem Gas B das P-x-Diagramm dargestellt. Die Phasengrenzkurve bei der Temperatur t_1 entspricht der Phasengrenzkurve bei der Temperatur t_1 in Abb. 18 b. Der in Abb. 18 a eingetragene Druck P_1 entspricht dem Druck für die Abb. 18 b und c. Wird beim konstanten Druck P_1 die Temperatur von t_1 auf t_2 erhöht (Abb. 18 a), weitet sich das Zweiphasengebiet

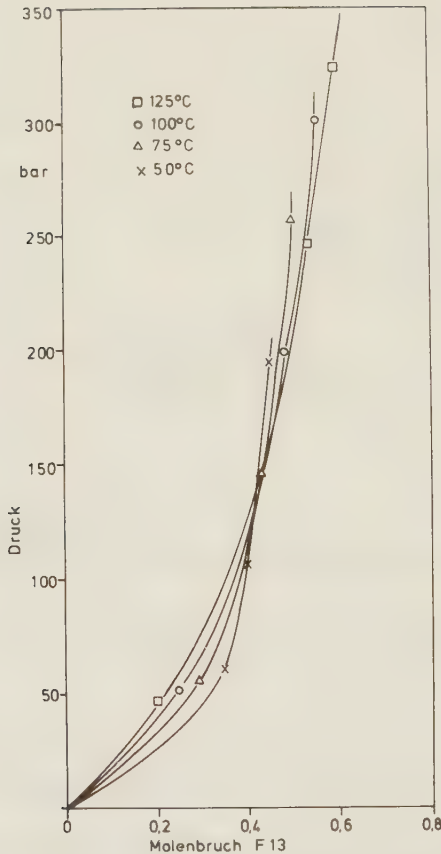


Abb. 17 Löslichkeit von Monochlorotrifluormethan in Ölsäure als Funktion des Druckes

aus und das binäre System komprimiertes Gas - Schleppmittel wird unterkritisch. Dies führt zu dem Fall, bei welchem zwei Komponentenpaare des dargestellten ternären Systems eine Mischungslücke bilden (Abb. 18 c). Aus Abb. 18 c geht hervor, daß unter diesen Bedingungen das komprimierte Gas relativ wenig Schleppmittel und Schwerflüchtiges enthält.

Handelt es sich bei der Komponente A nicht um einen reinen Stoff, sondern um ein Gemisch schwerflüchtiger Stoffe, das

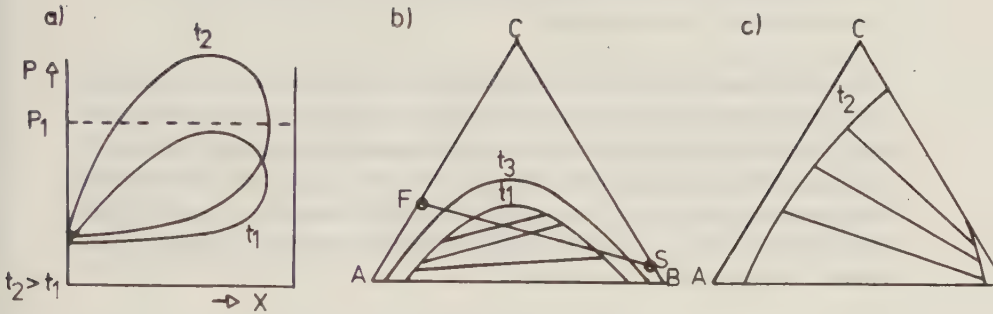


Abb. 18 Phasengleichgewicht eines ternären Systems mit einer überkritischen Komponente und einer Komponente mit niedriger Siedetemperatur bei konstantem Druck

als Pseudokomponente behandelt wird, so bleiben bei dieser Art der Darstellung die Selektivität des Phasenüberganges für die schwerflüchtigen Stoffe und seine Beeinflussung durch das Schleppmittel unberücksichtigt. Zur Darstellung der Selektivität ist eine räumliche Auftragung erforderlich. Durch die pseudoternären Diagramme werden aber die für die Prozeßführung wichtigen Daten der Beladung der Gasphase mit Schleppmittel und schwerflüchtigen Stoffen richtig wiedergegeben. Die Verteilung der einzelnen schwerflüchtigen Komponenten zwischen flüssiger und gasförmiger Phase ergibt sich aus der gaschromatographischen Analyse der koexistierenden Phasen.

2.1 Rechnerische Behandlung der Phasengleichgewichte

Die Eigenschaften der Phasen in einem Mehrkomponentensystem hängen ab von Temperatur, Druck und Zusammensetzung, sowie von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der

Komponenten. Dies zeigt, daß die Vermessung nur eines Systems bei hohen Drücken einen großen experimentellen Aufwand benötigt. Deshalb ist eine rechnerische Behandlung der Phasengleichgewichte wünschenswert.

Nur wenige Mehrkomponentensysteme können mit Hilfe des idealen Gasgesetzes und der Gesetze von Raoult und Dalton behandelt werden. Die meisten Systeme gehören zur Gruppe der nicht idealen Lösungen. Von den Methoden, die Phasengleichgewichte rechnerisch zu behandeln, sei hier nur eine Methode erläutert, die nicht ideales Verhalten in beiden Phasen berücksichtigt. Die Thermodynamik liefert die Beziehung⁴⁰⁾

$$RT \ln \frac{x_i'}{x_i''} = \int_{p^+}^p [\bar{V}_i(x_i'') - \bar{V}_i(x_i')] dp \quad (4)$$

Darin bedeuten x_i' , x_i'' , den Molenbruch der Komponente i in der flüssigen Phase bzw. in der Gasphase, $\bar{V}_i$ das partielle Molvolumen der Komponente i , p den Druck und p^+ einen genügend geringen Bezugsdruck, bei dem die Aktivitätskoeffizienten in der Gasphase $\gamma_i(p^+) = 1$ gesetzt werden können. Die Gleichung kann gelöst werden, wenn eine Zustandsgleichung vorhanden ist, die das p, V, T -Verhalten von Stoffgemischen erfaßt. Geeignet für diesen Zweck ist die Zustandsgleichung von Redlich und Kwong⁴¹⁾, die den Vorzug hat, nur zwei stoffspezifische Parameter zu benötigen. Für diese beiden Parameter gibt es überdies übersichtliche Mischungsregeln. Die Zustandsgleichung lautet:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{\sqrt{T} \cdot V (V + b)} \quad (5)$$

Für ein Stoffgemisch gelten folgende Kombinationsregeln:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij} \quad (6)$$

$$b = \sum_{i=1}^N x_i b_i \quad (7)$$

$$a_{ij} = (1 - \theta_{ij}) \sqrt{a_{ii} \cdot a_{jj}} \quad (8)$$

In diesen Beziehungen sind der von Berthelot vorgeschlagene Zusammenhang zwischen dem Wechselwirkungskoeffizienten a_{12} und den Attraktionskonstanten der einzelnen Stoffe sowie die Abnahme der Attraktionskonstanten mit der Temperatur berücksichtigt. Der Faktor $(1 - \theta_{ij})$ soll die Berücksichtigung spezifischer Wechselwirkungen ermöglichen. Er kann nach Anpassung an einen experimentellen binären Punkt bestimmt werden.

Eine Verbesserung der Redlich-Kwong-Gleichung wurde von Hederer, Peter und Wenzel⁴²⁾ durch Berücksichtigung der spezifischen Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters a vorgeschlagen. Die modifizierte Redlich-Kwong-Gleichung lautet:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a^+}{V(V + b)} \quad (9)$$

$$\text{mit } a^+ = aT^\alpha$$

Beträgt $\alpha = -0,5$, so geht die Gleichung in die ursprüngliche Form der Redlich-Kwong-Gleichung über. Die einfache Verfahrungsweise, die Gleichung auf beide Phasen anzuwenden und über das Zweiphasengebiet zu integrieren, wird dabei benützt. Zweckmäßigerweise werden die Parameter der Redlich-Kwong-Gleichung für die reinen Komponenten durch Anpassung an die Verdampfungswärme, einen Dampfdruck und ein Flüssigkeitsvolumen bestimmt. Wie das Beispiel in der folgenden Tabelle 1 zeigt, ist es nach diesem Verfahren möglich, Gemische, deren Komponenten sehr verschiedene kritische Temperaturen haben, befriedigend darzustellen²³⁾.

Temp. Druck		flüssige Phase				gasförmige Phase			
°C	bar	Öl- säure	Stearin- säure	Pro- pan	Äthy- len	Öl- säure	Stearin- säure	Pro- pan	Äthy- len
exp. 102	153	0,106	0,072	0,39	0,44	0,0035	0,0026	0,43	0,56
ber. 102	153	0,097	0,067	0,40	0,44	0,0037	0,0031	0,42	0,57

Tabelle 1: Phasengleichgewicht im System Ölsäure/Stearinsäure/Propan/
Äthylen

2.2 Experimentelle Bestimmung der Phasengleichgewichte

Eine ausführliche Beschreibung und Diskussion der verschiedenen Methoden zur experimentellen Bestimmung von Phasengleichgewichten geben folgende Autoren: Brunner¹⁰⁾, Tsiklis⁴³⁾, Sage und Reamer⁴⁴⁾, Comings⁴⁵⁾. Es soll an dieser Stelle darauf nicht näher eingegangen werden.

Für die Ermittlung der Phasengleichgewichte wurde in dieser Arbeit die statische Methode benutzt, da sie apparativ einfach zu gestalten ist, verlässliche Ergebnisse liefert, und die Zahl der Komponenten des untersuchten Systems nicht beschränkt ist. Das Phasengleichgewicht ist durch die Zustandsgrößen Druck, Temperatur und Zusammensetzung der Phasen charakterisiert. Von diesen Größen können Druck und Temperatur direkt gemessen werden. Das Prinzip der statischen Methode besteht darin, daß Gas und Flüssigkeit in einem abgeschlossenen Volumen bei bestimmten Druck und bestimmter Temperatur zusammengebracht werden. Nach Einstellen des Gleichgewichtes, was durch Rühren beschleunigt wird, werden aus den Phasen Proben entnommen und analysiert. Bei der Probennahme ist darauf zu achten, daß das Gleichgewicht nicht gestört wird. Das kann am einfachsten dadurch geschehen, daß man die Probe im Vergleich zur Gesamtmenge der Phase klein hält. Zur Analyse werden Proben aus der Gleichgewichtsapparatur

entnommen und entspannt. Glyceride und Aceton wurden mit Hilfe einer Trockeneis-Aceton-Mischung ausgefroren und das Kohlendioxid mit Hilfe einer Toepler-Pumpe in Gasbüretten übergeführt.

Bestimmung der Gasmenge. Die Molzahl der überkritischen Komponente N_G der entnommenen Probe setzt sich zusammen aus: der Molzahl Gas in den Büretten N_B , der Gasmenge N_R , die in den Probegefäßen und Probeleitungen verblieben ist, der Molzahl Luft N_K , die durch Undichtigkeiten in die Analysenapparatur eingedrungen ist, sowie der Molzahl Gas N_{GL} , die im gekühlten Schleppmittel gelöst ist.

$$N_G = N_B + N_R + N_K + N_{GL} \quad (10)$$

Die Molzahlen wurden mit Hilfe des idealen Gasgesetzes ermittelt. Demnach ergibt sich die Molzahl Gas in den Büretten zu:

$$N_B = \frac{(p_O - p_{SH_2O}) V_B}{R \cdot T_B} \quad (11)$$

Es bedeuten:

p_O = Luftdruck

p_{SH_2O} = Sättigungsdampfdruck des Wassers bei Bürettentemperatur

V_B = Gasvolumen in der Bürette

T_B = Bürettentemperatur ($^{\circ}K$)

R = Gaskonstante

Das Gas sättigt sich in den Büretten mit Wasser. Deshalb mußte zur Ermittlung der Gasmenge der Dampfdruck des Wassers vom Luftdruck abgezogen werden.

Die weiteren Größen in Gl.(10) sind Korrekturglieder, die gegenüber der Gasmenge in den Büretten N_B kleiner als 1 % waren. Sie wurden mit den von Brunner¹⁰⁾ angegebenen Beziehungen be-

stimmt und bei der Auswertung berücksichtigt. Die Masse G_G des Gases, welches bei der Probenahme entnommen wird, ergibt sich durch Multiplikation der Molzahl mit dem Molekulargewicht.

Bestimmung der Flüssigkeitsmenge. Die Menge der in den Proben enthaltenen Flüssigkeit wird durch Wägung der jeweils leeren und gefüllten Kühlfallen bestimmt. Die Masse der Kühlfallen bei der Wägung in Luft setzt sich zusammen aus der Masse der leeren Kühlfallen und der Masse der in ihnen enthaltenen Luft:

$$G_O = G + G_{L1} \quad (12)$$

wobei G = Masse der leeren Kühlfallen

G_{L1} = Masse der in der Kühlfalle enthaltenen Luft.

Für die Masse der Kühlfallen G_P mit Probe gilt:

$$G_P = G + G_{L2} + G_F \quad (13)$$

wobei G_{L2} = Masse der in der Kühlfalle mit Probe enthaltenen Luft

G_F = Masse der Probenflüssigkeit.

Somit ergibt sich die gesuchte Menge der Probenflüssigkeit zu

$$G_F = (G_P - G_O) + \Delta G_L \quad (14)$$

$$\text{mit } \Delta G_L = G_{L1} - G_{L2}$$

Die Größe $G_P - G_O$ entspricht der Differenz der Wägungen. Die Massendifferenz der in den Kühlfallen enthaltenen Luft erhält man aus der nachfolgenden Beziehung:

$$\Delta G_L = \frac{V_P \cdot M_L}{R \cdot T_R} (p_{O1} - p_{O2} + p_{SK}) \quad (15)$$

mit M_L = rel. Molmasse der Luft
 T_R = Raumtemperatur an der Waage
 P_{SK} = Dampfdruck des Schleppmittels bei T_R
 P_{O1}, P_{O2} = Luftdruck bei Wägung der leeren und gefüllten
 Kühlfallen.

Die Größe ΔG_L hat gegenüber der Größe $(G_p - G_o)$ den Charakter einer Korrektur und betrug im allgemeinen etwa 5 mg. Dies war bei Proben der flüssigen Phase $\sim 0,5$ % von $G_p - G_o$ (Probenmenge ~ 1 g) und bei Proben der Gasphase ~ 3 % (Probenmenge $\sim 0,2$ g). Die in den Kühlfallen vorhandene Flüssigkeit G_F setzt sich zusammen aus schwerflüchtiger Flüssigkeit G_{F1} und Schleppmittel G_{F2}

$$G_F = G_{F1} + G_{F2} \quad (16)$$

Das leichtflüchtige Schleppmittel G_{F2} wird in einem Vakuum-trockenschrank abgedampft und der verdampfte Anteil durch Wägung bestimmt.

$$G_{F2} = G_F - G_{F1}$$

Der in dem schwerflüchtigen Stoff verbleibende Anteil an Schleppmittel war gering und betrug weniger als 1 %. Die Anzahl der Mole Flüssigkeit N_F wird aus der Beziehung

$$N_{F1} = \frac{G_i}{M_{F1}} \quad (17)$$

ermittelt. M_{F1} bedeutet die relative Molmasse des schwerflüchtigen Stoffes bzw. des Lösungsmittels. Der Molenbruch $\hat{x}_i$ der Komponenten ergibt sich durch Anwendung der Beziehung:

$$\hat{x}_i = \frac{N_i}{\sum N_i} \quad (18)$$

Der Gewichtsbruch x_i der Komponenten ergibt sich durch Anwendung der Beziehung:

$$x_i = \frac{G_i}{\sum G_i} \quad (19)$$

2.3 Verwendete Substanzen

Das benutzte Glyceridgemisch wurde von der Firma Fluka Fein-Chemikalien GmbH, Neu-Ulm bezogen. Das Aceton lieferte die Firma Riedel-de Haen AG, Seelze in der handelsüblichen Qualität "chemisch rein". Es wurde Kohlensäure der Qualität "handelsüblich" von der Firma Agefko, Nürnberg verwendet. Die Stoffdaten der genannten Produkte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

2.4 Experimentelle Ergebnisse der Messung der Phasengleichgewichte

Zunächst wurde das binäre System Aceton - Kohlendioxid in einem Temperaturbereich von 50 - 125 °C und bei einem Druck von 51 bar vermessen und für die anderen Drücke mit Hilfe der Zustandsgleichung nach Redlich und Kwong berechnet. Das quasibinäre System Glyceridgemisch - Kohlendioxid sowie das quasiternäre System Glyceridgemisch - Aceton - Kohlendioxid wurden im Temperaturbereich von 50 - 125 °C und im Druckbereich von 25 - 250 bar vermessen. Das System Glyceridgemisch - Aceton - Kohlendioxid konnte nicht gerechnet werden, da keine zuverlässigen Dampfdruckdaten über Mono-, Di- und Triglyceride der Ölsäure vorliegen.

2.4.1 Das System Aceton - Kohlendioxid

Das Gleichgewicht Aceton - Kohlendioxid ist in Abb. 19 in einem P,x-Diagramm dargestellt. Die ausgezogenen Linien wurden mit Hilfe der Redlich-Kwong-Gleichung berechnet. Als Anpassungspunkt zur Ermittlung des Parameters θ_{ij} dienten für die Rechnung die durch einen Kreis gekennzeichneten Meßwerte.

Tabelle 2: Verwendete Substanzen

Substanz	Glycerin-1-monooleat	Aceton	Kohlensäure
rel. Mol-masse	356,55	58,08	44,01
Siedepunkt 760 Torr, °C	186 °C/0,2 Torr	56,1	-78,45
kritische Daten			
T _K °C	-	236,3	31,1
p _K bar	-	47,8	73,92
ρ _K g/cm ³	-	0,278	0,465
Bezugs- quelle	Fluka	Riedel-de Haën	Agefko
Mindest- reinheit Mol%	-	99,5	99,5
Hauptsäch- liche Verun- reinigung-Sub- stanz, Mol%	-	Methanol 0,2 Wasser 0,15	Wasser
Dichte, g/cm ³	0,948/30 °C	0,79/20 °C	0,00172/20 °C
Brechungs- index	1,4721 n _D ²⁰	1,36157 n _D ¹⁵	-
Glyceridzu- sammensetzung			
Gew%			
Glycerin	9,3		
Monoglycerid	66,4		
Diglycerid	22,7		
Triglycerid	1,6		

Man sieht, daß mit zunehmender Temperatur der kritische Druck des binären Systems stark ansteigt. Die Löslichkeit von Aceton im komprimierten Kohlendioxid nimmt ebenfalls mit steigen- der Temperatur zu.

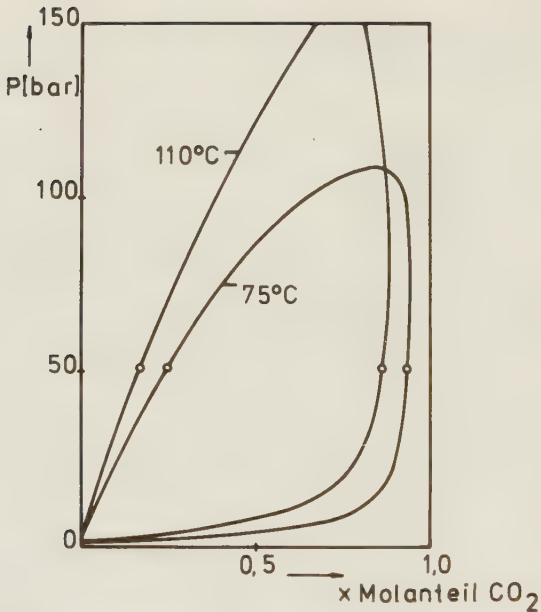


Abb. 19 P,x-Diagramm des Systems Aceton - CO_2 bei 75 °C und 110 °C

2.4.2 Das System Glyceridgemisch - Kohlendioxid

Die Ergebnisse der Messungen am quasibinären System Glycerid - Kohlendioxid sind in Abb. 20 in einem P,x-Diagramm dargestellt. Die Meßwerte sind in Tabelle 17 im Anhang aufgeführt.

Mit steigendem Druck nimmt sowohl die Flüssigphase mehr Gas wie auch die Gasphase mehr Flüssigkeit auf. Bei gegebenem Druck ist bei tieferer Temperatur in der gasförmigen Phase mehr schwerflüchtiger Stoff gelöst als bei höherer Temperatur. Im untersuchten Druckbereich bis zu 250 bar bleibt der Anteil der schwerflüchtigen Komponenten in der gasförmigen Phase relativ gering.

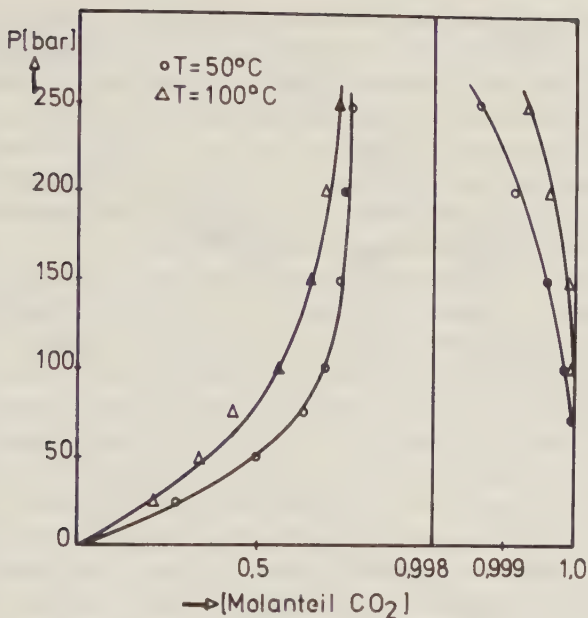


Abb. 20 P,x-Diagramm des Systems Glyceridgemisch - CO_2 bei 50°C und 100°C

2.4.3 Das System Glyceridgemisch - Aceton - Kohlendioxid

Das System Glyceridgemisch - Aceton - Kohlendioxid wurde zuerst im Temperaturbereich von $50 - 125^{\circ}\text{C}$ bei einem Druck von 150 bar und im Druckbereich von 25 - 250 bar bei einer Temperatur von 100°C vermessen. Anschließend wurde das System bei einem Druck von 130 bar bei 70°C und 100°C untersucht.

In Abb. 21 ist für das quasiternäre System Glyceridgemisch - Aceton - Kohlendioxid der Glyceridanteil in der gasförmigen Phase in Abhängigkeit von Druck und Temperatur bei konstantem Acetongehalt in der Gasphase aufgetragen. Die Meßwerte sind in Tabelle 19 im Anhang aufgeführt. Die gasförmige Phase nimmt bei konstanter Temperatur mit zunehmendem Druck und Annäherung

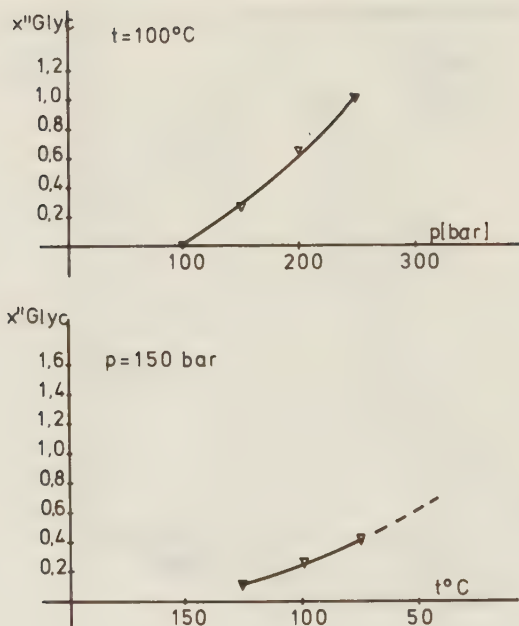


Abb. 21 System Glyceridgemisch - Aceton - CO_2 ;
Glyceridanteil in der gasförmigen Phase bei
konstantem Schleppmittelanteil [Mol%]

an das kritische Gebiet wachsende Mengen an Glycerid auf. Bei Anwesenheit des Schleppmittels Aceton ist der Gehalt der gasförmigen Phase an Glyceriden wesentlich höher als im quasibinären System. Mit sinkender Temperatur nimmt auch im ternären System der Glyceridgehalt in der gasförmigen Phase bei konstantem Druck zu.

Die experimentellen Ergebnisse der Gleichgewichtsmessung bei 130 bar und 70 °C sind für das quasiternäre System Glycerid - Aceton - Kohlendioxid in Abb. 22 in einem Dreiecksdiagramm dargestellt und in Tabelle 19 im Anhang aufgeführt. Bei dieser Temperatur ist das binäre System Kohlendioxid - Aceton überkritisch, d. h., die Komponenten sind in jedem Verhält-

nis mischbar. Das System Glycerid - Kohlendioxid weist eine Mischungslücke auf. Eine Stofftrennung ist nur im zweiphasigen Gebiet möglich. Es sind einige Konnoden, welche die Zustandspunkte zweier koexistierender Phasen verbinden, eingezeichnet. Aus der Abb. 22 ist weiter ersichtlich, daß eine beträchtliche Anreicherung von Glycerid im komprimierten Gas durch entsprechende Wahl des Acetongehaltes erreicht werden kann.

In Abb. 23 ist das quasiternäre System Glycerid - Aceton - Kohlendioxid bei einem Druck von 130 bar und bei Temperaturen von 100 °C und 110 °C dargestellt. Die experimentellen Werte sind in Tabelle 19 im Anhang aufgeführt. Die Werte für 110 °C wurden den gemessenen binären Isothermen entnommen und der Verlauf im ternären Bereich extrapoliert. Bei 100 °C ist das binäre System Aceton - Kohlendioxid noch überkritisch, bei 110 °C ist es bereits unterkritisch. Das binäre System Glycerid - Kohlendioxid weist bei beiden Temperaturen eine Mischungslücke auf. Bei 110 °C besitzen zwei binäre Systeme eine Mischungslücke. Bei 100 °C ist bei gleichem Druck und gleichem Acetongehalt die Aufnahmefähigkeit der gasförmigen Phase für die schwerflüchtigen Komponenten erheblich geringer als bei 70 °C, wie die eingezeichneten Konnoden zeigen.

Aus den Phasengleichgewichten im quasiternären System kann eine Aussage über den von der Gasphase aufnehmbaren Anteil an schwerflüchtigen Stoffen in der Gasphase gewonnen werden. Darüberhinaus muß noch die Zusammensetzung des Glyceridgemisches bekannt sein, um eine Aussage über den Trennvorgang zu erhalten. Die Analysen der Phasengleichgewichte bei 130 bar und 100 bzw. 70 °C sind in Tabelle 3 aufgeführt. Aus der Aufstellung geht hervor, daß sich Monoglycerid und Glycerin im Gleichgewicht in der Gasphase anreichern. Der Trennfaktor zwischen Mono- und Diglyceriden ist bei kleinem Schleppmittelanteil hoch und nimmt mit zunehmendem Acetongehalt ab. Aus den gemessenen Phasengleichgewichten läßt sich bei etwa 70 °C und 130 bar und einem Schleppmittelanteil von etwa 10 Gew% in der flüssigen Phase ein vorteilhafter Arbeitsbereich für eine Trennoperation erkennen. Der Gehalt an Schwerflüchtigem in der gas-

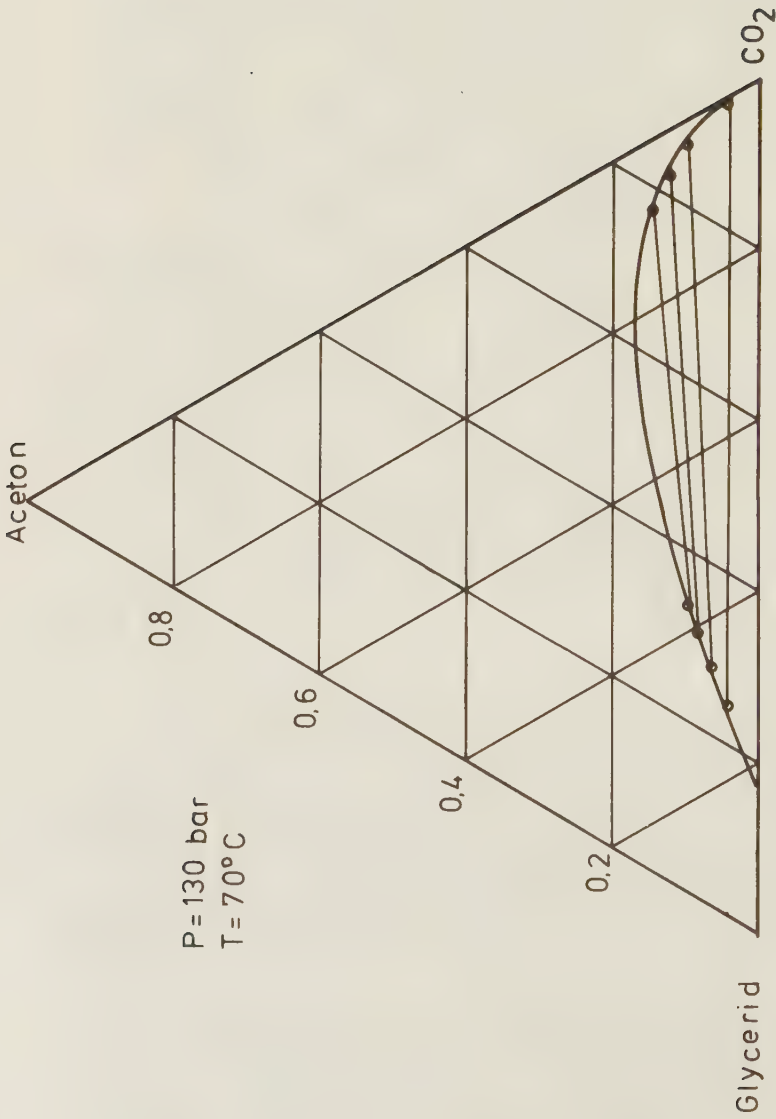
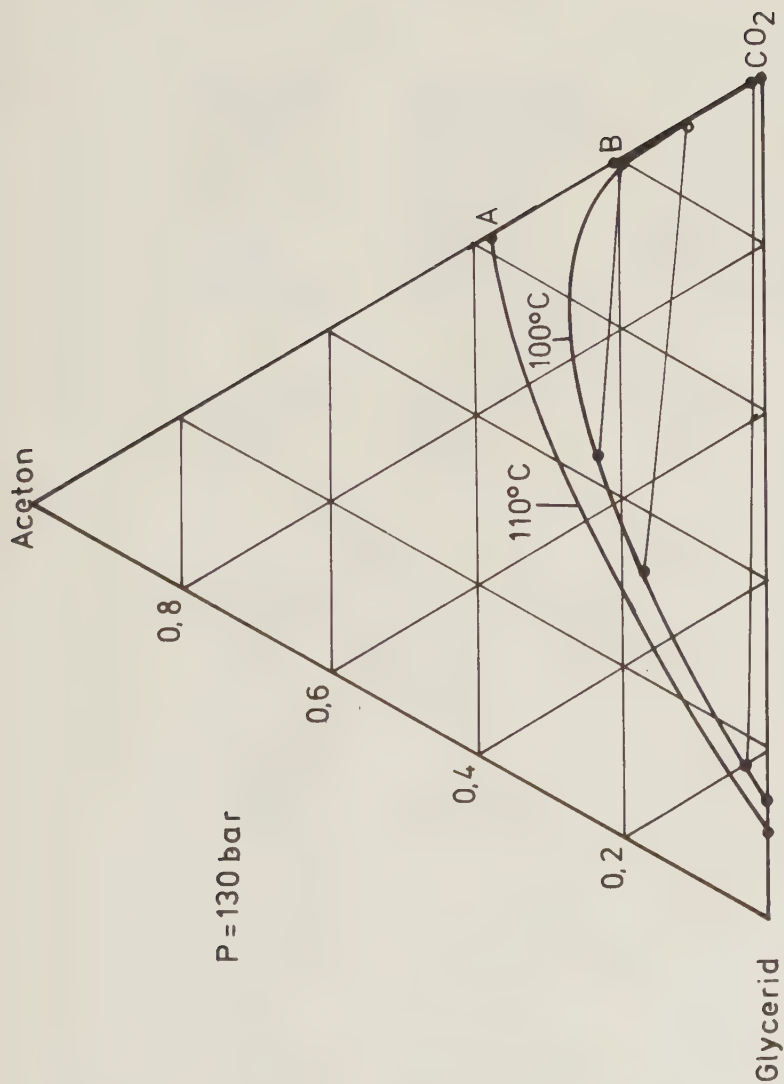


Abb. 22 Das Phasengleichgewicht im quasiternären System Glyceridgemisch - Aceton - CO₂ bei 130 bar und 70 °C; Konzentrationsangaben in Gewichtsanteilen



Das Phasengleichgewicht im quasiternären System Glyceridgemisch - Aceton - CO₂ bei 130 bar und 100 °C bzw. 110 °C; Konzentrationsangaben in Gewichtsanteilen

Tabelle 3: Phasengleichgewichte im System Triglyceride (1) - Diglyceride (2) - Monoglyceride (3) - Glycerin (4) - Aceton (5) - Kohlendioxid (6)

	101 °C; 128 bar						69 °C; 132,5 bar					
	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₅	x ₆	y ₁	y ₂	y ₃	y ₄	y ₅	y ₆
	Gew%						Gew%					
1	2,6	19,9	52,7	11,2	-	13,6	-	Σy _i =	0,03	0,07	-	99,97
2	2,4	18,4	48,9	10,4	2,3	17,6	0	Σy _i =	0,03	0,07	1,58	98,32
3	2,0	15,6	41,2	8,8	8,6	23,8	0	Σy _i =	0,03	0,04	6,81	93,16
4	1,7	13,4	35,5	7,6	14,7	27,1	0	0	0,08	0,04	9,89	89,99
5	1,5	11,6	30,9	6,6	17,3	32,1	0	0	0,06	0,07	11,27	88,60
6	1,3	10,4	27,5	5,8	19,3	35,7	0	0,008	0,17	0,21	13,10	86,51
7	1,2	8,6	22,8	4,9	20,4	42,1	0,003	0,02	0,32	0,19	15,28	84,19
8	1,1	8,2	21,7	4,6	20,7	43,7	0,01	0,08	0,67	0,34	18,82	80,07
9	1,0	7,5	19,9	4,3	22,9	44,4	0,02	0,14	0,86	0,37	20,59	78,02
10	0,1	0,8	2,2	0,5	22,5	73,9	0,05	0,42	1,49	0,53	22,67	74,84
	69 °C; 132,5 bar						69 °C; 132,5 bar					
1	2,4	7,1	35,6	34,0	-	20,9	Σy _i =	0,42	0,14	0,14	-	99,58
2	2,0	6,0	29,8	28,5	5,5	28,2	0	0,13	0,82	1,83	4,21	95,52
3	1,7	5,2	25,9	24,7	7,7	34,8	0	0,005	0,09	1,38	9,97	87,37
4	1,5	4,6	23,0	22,0	9,6	39,3	0,01	0,09	1,38	2,83	12,37	83,32
5	1,4	4,1	20,6	19,7	11,1	43,1	0,07	0,53	3,83	4,45	14,83	76,27
6	1,0	3,1	15,7	15,0	15,8	49,4	0,23	2,0	6,88	9,06	15,56	66,32

1 43 1

förmigen Phase liegt unter diesen Umständen bei 5 - 10 Gew%, wobei Trennfaktoren von 1,4 - 3 zwischen Mono- und Diglyceriden erreicht werden.

3 Experimentelle Untersuchung der Trennung von Ölsäure-
Mono- und Diglycerid mit Kohlendioxid als komprimiertem
Gas

3.1 Verfahrensbeschreibung

Bei der Stofftrennung mit Hilfe eines komprimierten Gases ist aus wirtschaftlichen Gründen eine möglichst hohe Konzentration an schwerflüchtigen Stoffen im komprimierten Gas wünschenswert. Im allgemeinen wird der Trennfaktor der schwerflüchtigen Stoffe durch das komprimierte Gas relativ wenig beeinflusst. Es empfiehlt sich daher, ein Schleppmittel einzusetzen, das den Trennfaktor und die Löslichkeit der schwerflüchtigen Komponenten im komprimierten Gas erhöht. Daneben kann das Schleppmittel zum Auswaschen der schwerflüchtigen Komponenten aus dem komprimierten Gas dienen. Gelingt es durch Teilkondensation des Schleppmittels im oberen Teil der Kolonne oder besser in einer Nebenkolonne, die schwerflüchtigen Anteile aus dem komprimierten Gas auszuwaschen, so werden dadurch kostspielige Entspannungs- und Kompressionsschritte im Gaskreislauf vermeidbar.

Aus den Gleichgewichtsmessungen geht hervor, daß der Gehalt der Gasphase an schwerflüchtigen Komponenten hoch wird, wenn das System Schleppmittel - komprimiertes Gas unter den Versuchsbedingungen überkritisch ist. Eine Teilkondensation des Schleppmittels zum Auswaschen der schwerflüchtigen Komponenten aus der Gasphase setzt voraus, daß das System komprimiertes Gas - Schleppmittel beim Waschvorgang unter den Versuchsbedingungen unterkritisch sein muß. Mit diesen beiden Feststellungen ist die Verfahrensweise für eine Stofftrennung mit Hilfe eines komprimierten Gases im wesentlichen festgelegt. Die Siedetemperatur des Schleppmittels sollte niedriger sein als die Zersetzungstemperatur der schwerflüchtigen Komponenten, um das Schleppmittel durch Destillation vom Produkt abtrennen zu können; andernfalls muß das Schleppmittel durch Extraktion abtrennbar sein.

Für die Untersuchungen zur Stofftrennung mit Hilfe komprimierter Gase stand eine Apparatur zur Verfügung, die aus zwei Bodenkolonnen bestand. In der Hauptkolonne ging der Trennprozeß vor sich, in der Hilfskolonne wurde das Kreislaufgas von schwerflüchtigen Bestandteilen befreit. Die Kolonnen waren als Bodenkolonnen ausgeführt, weil Trennprozesse in Bodenkolonnen überschaubarer sind als in Füllkörperkolonnen. Der Aufbau der verwendeten Kolonnen ist in Abb. 24 schematisch dargestellt.

Etwa in der Mitte der Hauptkolonne wird das zu trennende Gemisch gemeinsam mit dem Schleppmittel aufgegeben. Der Strom des komprimierten Gases, der den Verstärkerteil der Hauptkolonne am Kopf verläßt, tritt im unteren Drittel der nachgeschalteten Hilfskolonne ein. Am Kopf dieser Kolonne befindet sich ein Wärmetauscher, in dem ein Teil des Schleppmittels kondensiert wird. Das Kondensat wäscht das mitgeführte schwerflüchtige Gut im Gegenstrom aus dem Kreislaufgas aus. Im Sumpf der Hilfskolonne befindet sich ein Umlaufverdampfer, der das Gemisch aus schwerflüchtigem Gut und Schleppmittel erhitzt. Das aus dem Sumpf der Hilfskolonne abgezogene Produkt wird in den Produktstrom und den Rücklauf für die Hauptkolonne geteilt. Das Kreislaufgas, das noch einen bestimmten Anteil an Schleppmittel enthält und weitgehend von schwerflüchtigen Bestandteilen befreit ist, verläßt die Hilfskolonne am Kopf und wird mit Hilfe einer Gasumlaufpumpe in den Sumpf der Hauptkolonne zurückgeführt. Aus dem Sumpf der Hauptkolonne wird das Sumpfprodukt abgezogen.

Zweckmäßigerweise wird der Sumpf mit Böden ausgerüstet und der Sumpfinhalt mittels einer Pumpe umgewälzt, so daß Kreislaufgas und Sumpfinhalt in intensive Berührung kommen. Es empfiehlt sich, den Flüssigkeitsumlauf so groß zu machen, daß die Beladung nur von der Gleichgewichtslage und der Kontaktzeit abhängt. Die erforderliche Prozeßwärme wird mit Hilfe der Wärmetauscher am Kopf der Hilfskolonne und im Sumpfkreislauf zugeführt. Zum Ausschleusen der Produktströme und zur Regulierung des Rücklaufes dienen Kolbenpumpen, die gegen Druckhalteventile anpumpen. Die Gasgeschwindigkeit kann im Rektifiziertteil der Haupt- und Nebenkolonne größer sein als im Sumpf der Hauptkolonne.

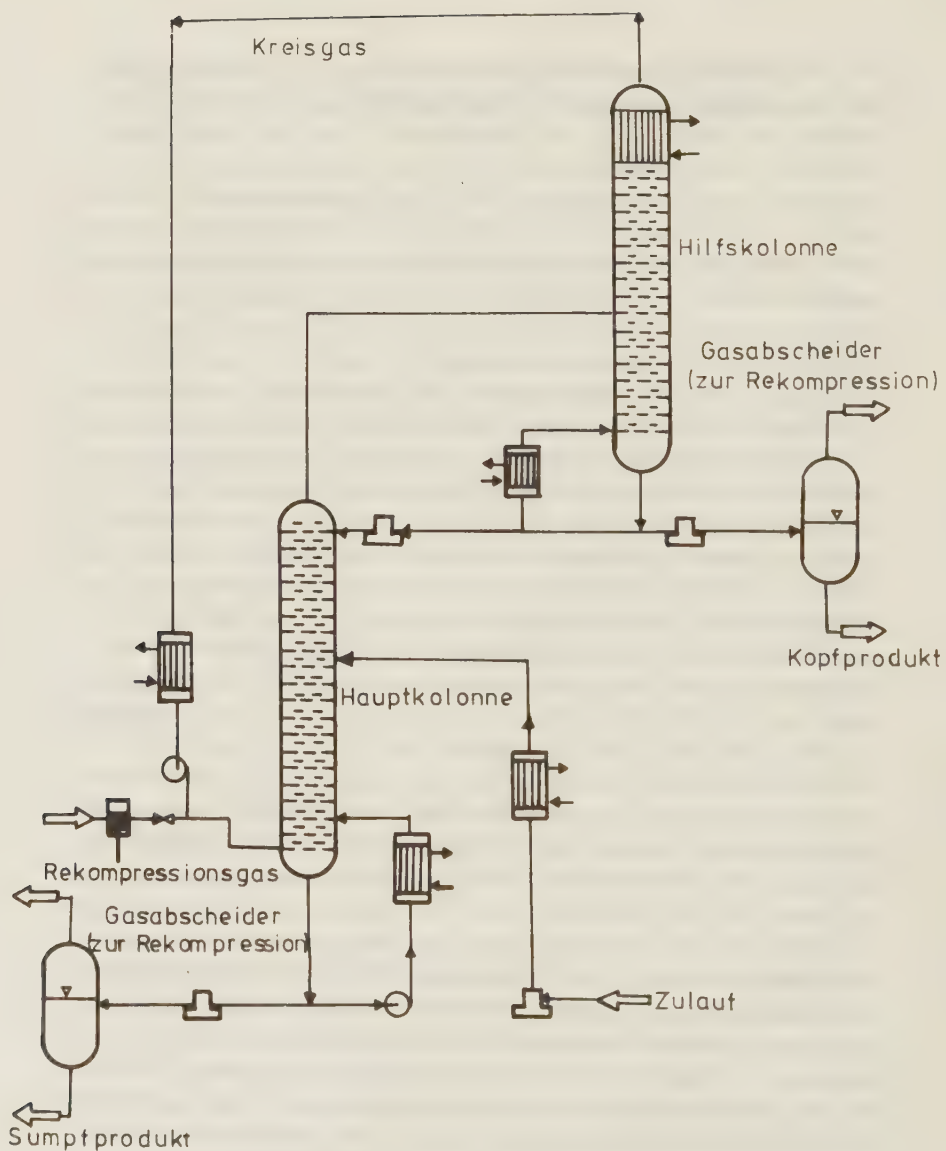


Abb. 24 Schematische Darstellung der Kolonnen für die extractive
Rektifikation mit Hilfe komprimierter Gase

Im Prinzip könnte daran gedacht werden, das Auswaschen der schwerflüchtigen Komponenten im oberen Teil der Hauptkolonne durchzuführen. Die Hilfskolonne bietet aber den Vorteil, daß ein gesonderter innerer Waschmittelkreislauf unabhängig eingestellt werden kann. Dies wirkt sich günstig auf die Prozeßführung und die Glyceridanreicherung im Sumpf der Auswaschkolonne aus.

3.2 Versuchsapparatur

Die verwendeten Bodenkolonnen sind für Drücke bis 150 bar und Temperaturen bis 180 °C ausgelegt. Sämtliche unter Druck stehende Teile wie Rohrleitungen, Druckbehälter und Ventile sind aus nichtrostenden austenitischen Edelstählen der Typen 4571 bzw. 316 SS gefertigt.

Die das Kernstück der Anlage bildenden beiden Glockenbodenkolonnen (Abb. 24) wurden samt Wärmetauschern und Vorratsbehältern von der Firma Haltmeier, Kupfer- und Aluminiumschmiede, Frankfurt/Main hergestellt. Der Kolonnendurchmesser hat eine lichte Weite von 65 mm. Die Hauptkolonne hat 51 Böden, die Hilfskolonne 34 Böden. Jeder Boden trägt eine Glocke. Die Kolonnen sind aus mehreren Schüssen zusammengebaut. Die Schußhöhe beträgt 1 m, jeder Schuß besitzt 17 Böden, bei einem Bodenabstand von 60 mm. Die Glocken haben folgende Abmessungen: Glockendurchmesser 50 mm, Glockenhöhe 25 mm, Schlitzhöhe 5 mm, Schlitzbreite 3 mm, Anzahl der Schlitze 18. Das Rohr des Ablaufschachtes hat einen Durchmesser von 8 mm und ist 54 mm lang. Die Höhe des Überlaufwehres beträgt 10 mm.

Die Kolonnenschüsse sind durch Zwischenschüsse verbunden, an denen Zulaufstutzen und Stutzen für Probenahmen, sowie Druck- und Temperaturmessung vorgesehen sind. Die Schüsse sind mit Linsendichtungen gegeneinander abgedichtet und mit Dehnschrauben verschraubt. Der Werkstoff der Kolonnen und Böden ist gegenüber den verwendeten Materialien (Glyceride, Fettsäuren, Kohlenwasserstoffe, CO₂) beständig. Gegen ein Überschreiten des

maximal zulässigen Betriebsdruckes sind Sicherheitsventile (Lieferant: Firma A. Hofer, Mülheim/Ruhr) vorgesehen, die eine Leckrate von 10^{-7} Torr l/sec. haben. Die Umlaufverdampfer der beiden Kolonnen werden mit Wärmeträgeröl Marlotherm S mittels Industriethermostaten (Firma Meßgerätewerk Lauda, Lauda) beheizt. Die maximale Heizleistung der Thermostate beträgt 5,3 kW, die umgepumpte Wärmeträgerölmenge 20 l/min. Der Umlaufverdampfer der Hauptkolonne, der mit dem Sumpfbehälter von 32 l Inhalt verbunden ist, hat eine Austauschfläche von $0,5 \text{ m}^2$. In der Nebenkolonne besteht der Sumpf aus einem modifizierten Zwischenschuß mit 2 l Inhalt, die Austauschfläche des Umlaufverdampfers beträgt $0,15 \text{ m}^2$. Der Wärmetauscher in der Zulaufleitung dient dazu, das zulaufende Produkt auf Kolonnentemperatur aufzuheizen, der Wärmetauscher vor der Gasumlaufpumpe kann dem Kreisgas Wärme entziehen oder zuführen, abhängig von den im Sumpf der Hauptkolonne herrschenden Bedingungen. Beide Wärmetauscher mit $0,15 \text{ m}^2$ Austauschfläche werden ebenfalls mit Wärmeträgeröl Marlotherm S beheizt. Das gleiche gilt für den Kondensator am Kopf der Nebenkolonne mit $0,5 \text{ m}^2$ Austauschfläche.

Die Kolonnen sowie Rohrleitungen und Behälter sind zusätzlich mit Heizwicklungen versehen, die durch Thyristorregler geregelt werden. Die Heizwicklungen sollen einerseits den Anfahrvorgang beschleunigen und andererseits durch Aufheizen bestimmter Anlagenteile eine Verstopfungsgefahr vermeiden helfen. Die gesamte Anlage ist mit einer 4 - 5 cm starken Steinwollschicht (Firma Grünzweig + Hartmann, Nürnberg) isoliert. Der Außenmantel der Isolierschicht besteht aus verzinktem Stahlblech. An wenigen besonders anfälligen Stellen sind die Rohrleitungen mit Polyäthylenschlauch und Asbestband umwickelt und werden mit Umlaufthermostaten (Firma Meßgerätewerk Lauda, Lauda und Gebrüder Haake, Karlsruhe) ständig beheizt. Die Arbeitstemperaturen können auf $\pm 1^\circ \text{C}$ konstant gehalten werden.

Die Leitungen, welche die Kolonnen mit den Förderpumpen, Vorratsbehältern und Wärmetauschern verbinden, sind aus geraden Leitungselementen, die mit Hilfe von Verbindungsteilen und Armaturen nach dem Hofer-Baukastensystem verschraubt sind,

aufgebaut. Auf diese Weise ist eine jederzeit lösbare Verlegung der Rohrleitungen mit Kupplungen, Winkelstücken, T-Stücken, Kreuzstücken und Ventilen möglich. Die Rohre mit 10 mm Außendurchmesser und 2 mm Wandstärke werden an den Enden konisch gedreht. Dieser Konus stellt gleichzeitig die Dichtung der Hochdruckverschraubung dar. Das Dichtungsprinzip basiert auf der Abdichtung mittels einer umlaufenden Kante (Liniendichtung), die nach Ankonen eines dickwandigen Rohrendes bei seinem Zusammenwirken mit einem kegelförmigen Gegenstück zustande kommt. Erfahrungsgemäß soll der Kegelwinkel zwischen 60° und 75° bei einem um 1° bis 5° kleineren Rohrkonuswinkel liegen. Die Anpreßkraft P , die lediglich etwas größer sein muß als die Gegenkraft, gegeben aus dem Innendruck P_i und der Dichtkreisfläche (Abb. 25) wird durch eine Druckschraube über einen Druckring auf das Rohr übertragen.

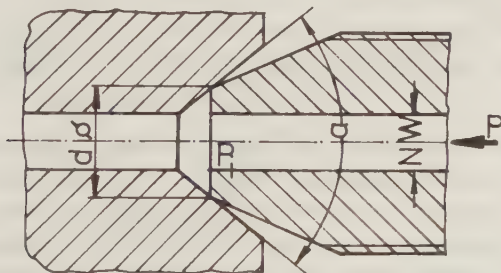


Abb. 25 Schema zum Dichtungsprinzip der löt- und schweißfreien Rohrverbindungen

Auf das Rohr (1) wird ein Linksgewinde geschnitten, auf welches der Druckring (2) geschraubt wird (Abb. 26). Durch Einschrauben der Druckschraube (3) in das entsprechende Bauteil erfolgt die Verbindung und Abdichtung. Dieses System ist für Drücke bis 1 000 bar geeignet. Es wurde wegen der Einfachheit der Montage und der hohen und zuverlässigen Dichtigkeit (Leckrate 10^{-4} Torr l/sec.), sowie wegen des günstigen Preises eingesetzt. Die Verbindung zwischen dem Kopf der Hauptkolonne und

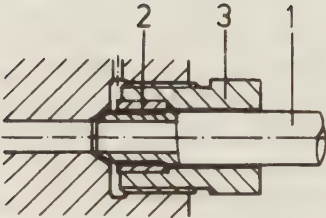


Abb. 26 Kraftübertragung zur Abdichtung der löts- und schweißfreien Rohrverbindungen mittels Druckring und Druckschraube

dem mittleren Teil der Hilfskolonne ist wegen des größeren Durchmessers von 15 mm mit Vorschweißflanschen und Linsendichtungen versehen. Das gilt ebenfalls für die Verbindungen zwischen den Blasen und Umlaufverdampfern.

Die Rohrleitungen sind so verlegt, daß eine Reihe von Schaltungen möglich sind, um mit der Versuchsanlage möglichst variabel zu sein, wie aus dem Anlagenschema ersichtlich ist (Abb. 27).

Es wurden grundsätzlich Ventile mit geteilter Ventilspindel eingesetzt. Diese Ventile haben den Vorteil, daß sich beim Schließen des Ventils Spindel und Sitz nicht gegeneinander bewegen. Die Ventile sind auch nach mehreren Schließvorgängen noch dicht, da man es mit einer nahezu linienförmigen Dichtfläche zu tun hat, und kein Gleiten von Metall auf Metall stattfindet, wie bei einer ungeteilten Spindel, was sehr schnell zu Beschädigungen und zum Undichtwerden der Ventile führt.

3.3 Druckerzeugung und Förderung der Medien

Das für die Versuche verwendete Gas wurde in handelsüblichen Druckgasflaschen bezogen. Aus diesen wurde es mit Hilfe eines einstufigen Kolben-Umfüllkompressors der Firma A. Hofer, Mülheim/Ruhr in die Apparatur gedrückt. Der Kompressor der Type 350KKU01 ist für einen maximalen Enddruck von 350 bar bei einem Vordruck von 25 - 200 bar ausgelegt. Dem Kompressor ist ein Öl-

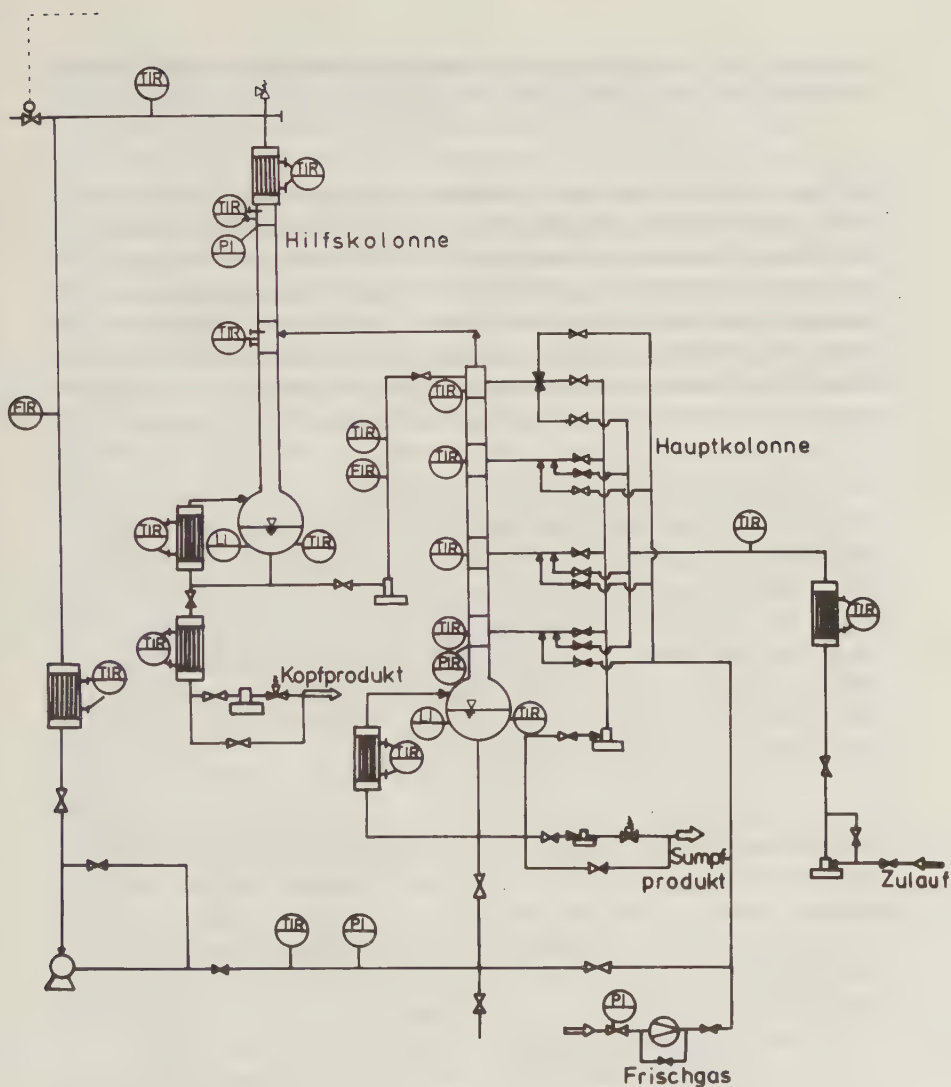


Abb. 27 Anlagenschema: Schematische Darstellung sämtlicher Rohrleitungen und Schaltungsmöglichkeiten; Meßstellen für Druck P, Temperatur T, Mengenmessung F, Füllstand L

abscheider mit Rückführung zum Kompressor nachgeschaltet, um ein Mitreißen von Öltropfen durch das komprimierte Gas zu vermeiden.

Das Gas innerhalb des geschlossenen Kolonnensystems wird mit einer Membran-Gasumlaufpumpe der Firma A. Hofer, Mülheim/Ruhr Typ 350MKU02 umgewälzt. Der Vorteil von Membranpumpen gegenüber Kolbenmaschinen liegt darin, daß kein Schmieröl mit dem komprimierten Gas in Berührung kommt. Der Membrankompressor vermag einen Differenzdruck von 30 bar zu erzeugen. Im vorliegenden Fall werden zur Überwindung der Druckverluste in der Anlage nur Förderdrucke von wenigen Bar benötigt (1 - 3 bar).

Zum Ein- und Ausschleusen der Flüssigkeitsströme, sowie zur Regulierung des Rücklaufes werden Dosierpumpen verwendet. Diese Dosierpumpen sind einfachwirkende Tauchkolbenpumpen der Firma Bran + Lütke, Hamburg, Typ Normados N-K 31, deren Förderleistung während des Betriebes manuell oder durch Elektromotor verstellt werden kann. Der Betriebsdruck der Pumpen beträgt 300 bar. Sämtliche Pumpenköpfe sind mit einem Heizmantel ausgerüstet, um den zuverlässigen Betrieb der Doppelkugelventile auch bei höherschmelzenden Substanzen zu gewährleisten.

Für die einwandfreie Arbeitsweise der Dosierpumpen bei der Produktentnahme muß gegen einen Druck angepumpt werden, der durch Einbau eines Druckhalteventils aufrecht erhalten wurde. An die Druckhalteventile sind die Produktvorratsbehälter angeschlossen. Die Ausschleusung der Produkte über ein Druckhalteventil hat gegenüber der Ausschleusung über Vorratsbehälter, die unter Druck stehen den Vorteil, daß ein sehr viel kleineres Volumen hinter der Produktentnahmepumpe vorhanden ist. Dies erspart einerseits die Gasmengen, um die Vorratsbehälter auf Druck zu bringen und andererseits ist die drucklose Produktentnahme aus den Vorratsbehältern viel einfacher.

3.4 Messung von Druck und Temperatur

Eine Reihe von Temperaturmeßstellen sind über beide Kolonnen, sowie über das ganze Rohrleitungssystem und über die Wärmetauscher verteilt, um das Temperaturprofil der Kolonnen fortlaufend zu messen und den Prozeß von der Meßwarte aus überwachen zu können. Die Temperaturmeßstellen sind in der schematischen Darstellung der Apparatur (Abb. 27) eingetragen. Die Temperaturmeßstellen in den Zwischenschüssen der Kolonne liegen in einem druckfesten Thermometerschutzrohr, das bis in die Kolonnenmitte reicht. Zur Verbesserung des Wärmeüberganges ist das Schutzrohr mit einem Öl niedrigen Dampfdrucks gefüllt. Auf der Oberfläche der Zwischenschüsse sind zum Vergleich zusätzlich Oberflächenthermoelemente angebracht. Alle weiteren Temperaturmeßstellen sind ebenfalls als Oberflächenthermoelemente ausgeführt. Sämtliche Thermoelemente sind Ni/CrNi-Elemente (industrielle Mantel-Thermoelemente und Oberflächenthermoelemente der Firma Philips, Hamburg). Als Vergleichsstelle dient ein Vergleichsstellenkorrektor für Ni-CrNi-Thermoelemente (Firma Hartmann + Braun, Frankfurt/M.), bei welchem die Vergleichsstellentemperatur 50°C beträgt. Die Meßwerte werden mit Hilfe eines elektronischen Kompensationspunkt-druckers des Typs Polycomp 2 der Firma Hartmann und Braun registriert. Das Gerät besitzt eine Anzeigegenauigkeit von $0,25\%$ vom Meßbereichsumfang. Bei einer Ablesegenauigkeit von $0,5^{\circ}\text{C}$ und dem genannten Meßgerätefehler ist im Temperaturbereich von 50°C bis 200°C die Temperatur auf $\pm 1,0^{\circ}\text{C}$ bestimmbar.

Die Mantelthermoelemente, die in den Kolonnenzwischen-schüssen angebracht sind, wurden mit der Methode der Fixpunkte geeicht. Zur Eichung dienten der Schmelzpunkt von Wasser und die Siedepunkte von Wasser, Naphtalin und Benzophenon. Die in der Literatur angegebenen Temperaturfestwerte wurden hinsichtlich des jeweiligen Luftdrucks korrigiert. Über einen Zeitraum von 2 Jahren war eine Veränderung der Temperaturanzeige nicht nachweisbar.

Die Druckmessung wird mit Meßgeräten, die mit einem Rohrfeder-Meßwerk ausgerüstet sind, vorgenommen. Die Druckmeßstellen sind

in Abb. 27 eingetragen. Die Manometer des Bourdon-Typs (Firma Alexander Wiegand, Klingenberg/Main) ermöglichen das bequeme Einstellen und Ablesen des momentanen Druckes an den verschiedenen Teilen der Anlage.

Eine weitere Meßanordnung dient dazu, den Druckverlauf über der Zeit aufzuzeichnen. Diese Meßanordnung besteht aus einem Rohrfeder-Meßwerk, einem induktiven Abgriffsystem und einem elektronischen Teil. In dem Rohrfeder-Meßwerk wird der Druck in eine Drehung umgesetzt und auf den Kern des induktiven Abgriffsystems übertragen, so daß der Kern eine Hubbewegung ausführt. Das induktive Abgriffsystem wird so zur Abgabe von 2 Spannungen veranlaßt, die gleichgerichtet und gegeneinander geschaltet werden. Die Differenzspannung wird in einen Gleichstrom von 4 - 20 mA umgewandelt. Die Linearitätsabweichung beträgt $< \pm 0,5 \%$, die Reproduzierbarkeit $< 0,05 \%$ des maximalen Ausgangssignales. Die Meßgröße wird mit Hilfe eines Kompensations-Punktdruckers aufgezeichnet. Der Druck in den Kolonnen wird mit solchen Meßanordnungen laufend kontrolliert.

Der Druckverlust in der Hauptkolonne wird mit einem Differenzdruckmeßgerät ermittelt. Die Meßanordnung dazu besteht aus einer Barton-Zelle als Meßwerk, einem induktiven Abgriffsystem und einem elektronischen Teil. In der Barton-Zelle wird der Differenzdruck in eine Drehung der Meßwerkzelle umgesetzt und wie oben für die Druckmessung beschrieben in einen eingepprägten Gleichstrom von 4 - 20 mA umgewandelt. Die Linearitätsabweichung beträgt $< \pm 0,7 \%$, die Reproduzierbarkeit $< 0,1 \%$ des maximalen Ausgangssignales. Die Meßgröße wird ebenfalls mit einem Kompensations-Punktdrucker aufgezeichnet.

Sämtliche Meßumformer sind explosionsgeschützte Geräte (Firma Hartmann + Braun, Frankfurt/M.). Zur eigensicheren Einspeisung der Zweileiter-Meßumformer und Übergang vom eigensicheren Stromkreis auf den nichteigensicheren Stromkreis dienen Speisegeräte mit Sicherheitsbarriere (Firma Hartmann + Braun, Frankfurt/M.). Für jeden Meßkreis ist ein Speisegerät vorhanden. Die Versorgungsspannung wird durch Zenerdioden auf 20 V begrenzt, während

der Strom im Meßkreis durch die elektronische Schaltung im Meßumformer proportional der Meßgröße auf einem Wert zwischen 4 und 20 mA gehalten wird.

3.5 Messung der Volumenströme

Die Kenntnis der diversen Mengenströme, die die Anlage durchfließen, ist zur Bewertung und zur Beurteilung des Prozesses unerlässlich. Im vorliegenden Fall handelt es sich um die Mengemessung von Flüssigkeits- und Gasströmen unter Druck, gemäß der schematischen Darstellung (Abb. 27), sowie um die drucklose Messung von Flüssigkeitsströmen bei hohen Temperaturen.

Die Mengemessung des Zulaufes erfolgt mit Hilfe einer Dosierpumpe, deren Flüssigkeitsdurchsatz mit genügender Genauigkeit definiert ist, weil der Antriebsmotor praktisch synchron zur Netzfrequenz läuft. Flüssigkeiten, die bei hohen Drücken mit Gasen in Berührung stehen, lösen erhebliche Gasmengen und sind nicht mehr inkompressibel. Deshalb können Dosierpumpen zur Messung solcher Flüssigkeitsströme nicht eingesetzt werden. In solchen Fällen ist eine direkte Mengestrommessung, wie sie beispielsweise mit Turbinendurchflußmeßgebern durchgeführt werden kann, notwendig. Solche Turbinendurchflußmeßgeber werden für die Messung der inneren Flüssigkeitsströme eingesetzt. Diese Turbinendurchflußmeßgeber (Firma Küppers, Dachau) sind zur genauen Messung kleiner Durchflußmengen bis 50 l/h, Linearbereich ca. 1:20 bestimmt, wobei der momentane Durchfluß erfaßt wird. Die durch eine Düse strömende Flüssigkeit beaufschlagt tangential ein Flügelrad und versetzt dieses in Drehung. Die Drehzahl des Flügelrades ist in einem weiten Bereich proportional zum Volumendurchsatz. Über einen berührungslosen induktiven Abgriff steht die Drehzahl des Flügelrades als durchflußproportionale Impulsfrequenz zur digitalen oder analogen Auswertung zur Verfügung. Durch das geringe Trägheitsmoment des Laufrades liegt die Ansprechzeit des Gebers im Bereich von 3 bis 5 Millisekunden. Dadurch können schnelle Durchflußanstiege und pulsierende Strömungen erfaßt werden. Eine Nacheichung des Meßgerätes ist nicht erforderlich, weil keine nennenswerte Druck-

differenz auftritt im Gegensatz zu einer Dosierpumpe, wo eine größere Druckdifferenz benötigt wird, damit die Ventile noch sicher öffnen und schließen.

Die Auswertung des in digitaler Form vorliegenden Ausgangssignales geschieht direkt über einen Impulsverstärker und einen Frequenzmeßzähler oder analog über einen Frequenzanalogwandler. Die Durchflußmenge kann direkt in l/h abgelesen werden. Der zeitliche Verlauf der Durchflußmenge wird mit einem Kompensationspunktdrucker aufgezeichnet. Die Linearität beträgt $\pm 1,5\%$ vom Momentanwert, die Wiederholbarkeit ist besser als $0,2\%$. Da die Turbinendurchflußmesser sehr empfindlich gegen Verschmutzungen sind, ist ein Filter mit einer Filterfeinheit von 25 Mikron vorgeschaltet.

Die Gasmengenmessung unter Druck erfolgte mittels der Bestimmung des Differenzdruckes zwischen den Enden einer durchströmten Kapillaren. Zur Eichung der Meßvorrichtung diente ein Hochdruck-Gasmengenmesser der Firma A. Hofer, Mülheim/Ruhr.

Der Hochdruck-Gasmengenmesser ist ein Volumenmesser und besteht aus einem druckdichten Gehäuse, in dem die beiden Räume A und B gemäß der schematischen Abb. 28 durch eine Kapillare C miteinander verbunden sind. Der Raum A und mit ihm kommunizierend das in diesen reichende Tauchrohr und die Kapillare C sind im Ruhestand mit einer nicht verdunstenden Flüssigkeit (Tetrabromäthan) gefüllt. Das in den Raum A (Abb. 28 a) strömende Gas verdrängt die Flüssigkeit langsam in den Raum B. Gleichzeitig wird die im Verbindungsrohr C befindliche Säule der Sperrflüssigkeit entsprechend angehoben. Sobald die Sperrflüssigkeit aus dem Rohr C (Abb. 28 b) in den Raum B verdrängt wurde, wird das Rohr C freigegeben, wodurch Druckausgleich zwischen den Räumen A und B erfolgt. Die Flüssigkeitssäule fällt schlagartig nach unten und schiebt gleichzeitig das im Raum A befindliche Gas durch die Rohrverbindung C in den Gasraum B. Sobald der Meßraum A (Abb. 28 a) wieder mit Flüssigkeit gefüllt ist, wird dem Gas der Weg über die Leitung C durch Flüssigkeit versperrt, und das Arbeitsspiel beginnt von Neuem.

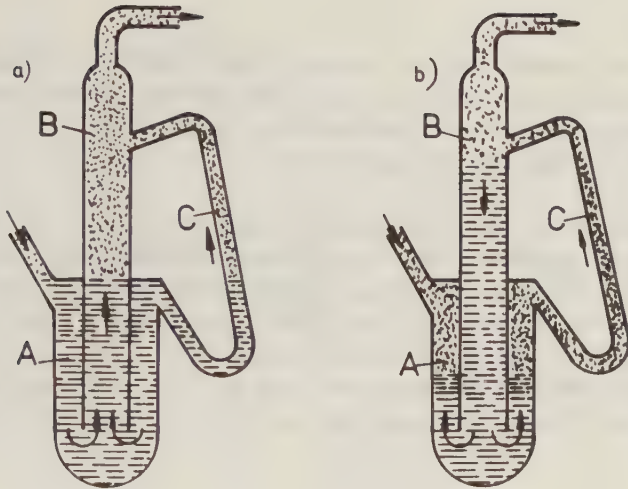


Abb. 28 Hochdruck-Gasmengenmesser

Jeder Hub wird auf lichtelektrischem Wege auf ein Zählwerk übertragen. Aus der Zahl der Hübe und dem bekannten Hubvolumen ergibt sich die durchgeflossene Gasmenge, welche vom Zählwerk unter Betriebsdruck angezeigt wird. Die Meßtoleranz beträgt $\pm 2\%$.

Die Druckdifferenz, die im Meßrohr auftritt, wird mit einer Barton-Zelle gemessen. In die Meßstrecke können verschiedene Kapillaren eingebaut werden. Je nach Meßbereich wird der günstigste Kapillardurchmesser gewählt. Der Wert für den Differenzdruck wird auf einen Kompensationspunkt-drucker übertragen und registriert und kann nach dem Eichen mit dem Hochdruck-Gasmengenmesser direkt in l/h abgelesen werden.

Zur Mengenumessung des Wärmeträgeröles Marlotherm S, welches die Wärmetauscher der Anlage durchfließt und aufheizt, dienen Glas-konus-Schwebekörper-Durchflußmesser (Firma Fischer + Porter, Göttingen), sowie Volumenzähler (Firma Dräger Regelungstechnik, Essen). Die Schwebekörper-Durchflußmesser zeichnen sich durch einfache Konstruktion und gute Ablesbarkeit bei klaren Medien aus. Die Meßgenauigkeit liegt bei $\pm 2\%$ vom Skalenendwert. Ihr

Einsatz ist jedoch durch das schnelle Nachdunkeln des Wärmeträgeröles eingeengt. Schließlich wird ein Ablesen des Schwebekörperstandes infolge starken Nachdunkelns unmöglich, so daß auf Volumenzähler übergegangen werden muß.

Die Volumenzähler sind Scheibenzähler, welche nach dem Verdrängungsprinzip arbeiten. Die Scheiben transportieren bei jeder Drehung der Volumenzählerwelle, an welche das Zählwerk gekuppelt ist, ein bestimmtes Volumen vom Eingang zum Ausgang des Volumenzählers. Die Umdrehungen der Volumenzählerwelle werden über eine leckfreie Magnetkupplung auf das Zählwerk übertragen. Diese Mengennmesser haben eine Genauigkeit von $\pm 1 \%$ des Meßwertes.

3.6 Vorrichtungen zur Probenahme

An mehreren Stellen der Apparatur ist eine Möglichkeit zur Probenentnahme vorgesehen, um die Zusammensetzung von flüssiger und gasförmiger Phase in der Apparatur zu ermitteln. Die Probenahmestellen sind einheitlich ausgeführt, so daß man mit einer fahrbaren Apparatur zur Probenentnahme sämtliche Stellen bedienen kann. Die Vorrichtung zur Probenahme besteht aus einer Probenahmeleitung, einem Entspannungsventil, der Heizung und dem Anschluß für die Kühlfallen. Das Ausschleusen der Probe erfolgt durch Edelstahlkapillaren mit einem Außendurchmesser von 1,2 mm und einem Innendurchmesser von 1,0 mm. Diese Kapillaren werden in die Druckkapillaren von 1,6 mm Innendurchmesser eingeführt. Sie sind in die Leitungen eingeschweißt und direkt mit den Ventilen verbunden (Abb. 29). Damit sind die Kapillaren nicht druckbelastet. Der geringe Innendurchmesser der Entnahmeleitungen bewirkt ein geringes Totvolumen. Außerdem ist die Strömungsgeschwindigkeit der Proben beim Abzapfen wesentlich erhöht.

Als Entspannungsventile dienen Nadelventile mit geteilter Spindel der Firma Autoclave Engineers, Erie, USA. Durch Verwendung einer Stopfbuchse mit Teflonpackung sind sie bis 200 °C einsetz-

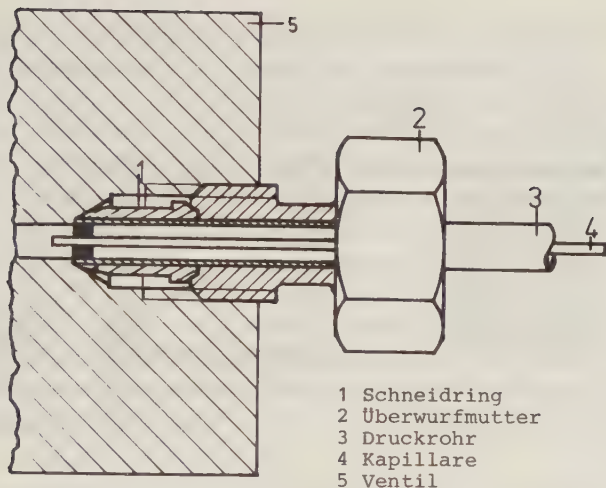


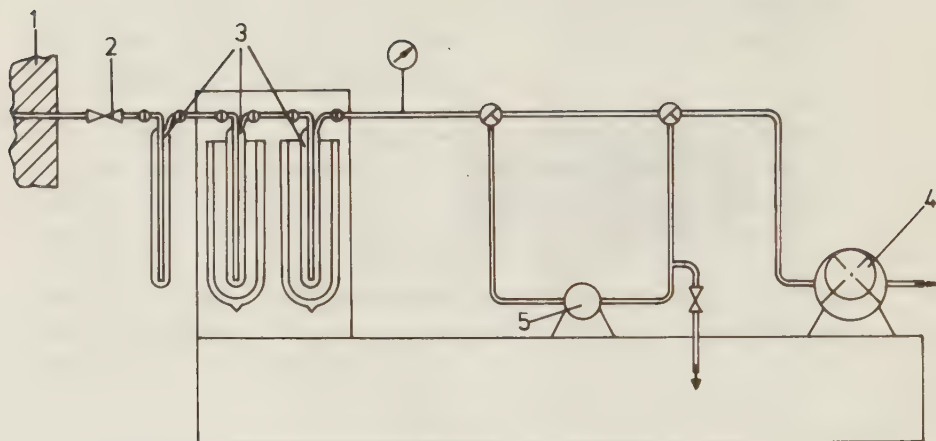
Abb. 29 Probenentnahmeleitung (gasförmige Phase)

bar. Die Ventile sind auch nach mehreren Schließvorgängen gegenüber einem Außendruck von wenigen Millibar gasdicht. Die Probenahmeleitungen sind nach dem Schneidringsystem ausgestattet und abgedichtet.

Die nicht im Isolationsmantel der Kolonne und Rohrleitungen liegenden Teile der Vorrichtung zur Probenahme sind mit Heizbändern (Firma Heraeus-Wittmann, Heidelberg) umwickelt und werden mit Hilfe eines Thyristor-Reglers aufgeheizt, um bei der Probenahme Kondensation in den Entnahmeleitungen und im Ventil zu verhindern.

3.7 Apparatur zur Probenentnahme und Analyse

Die in Abb. 30 dargestellte Apparatur dient dazu, die entnommene Probe aufzunehmen und gleichzeitig den flüssigen Anteil der Proben vom gasförmigen Anteil zu trennen. Die abgetrennte



- | | |
|---------------|-------------------|
| 1 Kolonne | 2 Hochdruckventil |
| 3 Kühlfallen | 4 Gasuhr |
| 5 Vakuumpumpe | |

Abb. 30 Analysenapparatur

Gasmenge wird volumetrisch bestimmt. Die Analysenapparatur ist auf einem Wagen montiert und kann an jede der vorgesehenen Probenahmestellen angeschlossen werden.

Die Analysenapparatur besteht aus drei hintereinandergeschalteten Kühlfallen aus Glas, einer Vakuumpumpe und einer Gasuhr. Die erste Kühlfalle wird an das Entspannungsventil mit einem Metall-Glas-Übergangsschliff angeschlossen. In dieser Kühlfalle werden die schwerflüchtigen Stoffe bei Raumtemperaturen ausgeschieden. Die beiden anschließenden Kühlfallen werden mit einer Aceton-Trockeneis-Mischung auf -78°C gekühlt, um alle flüssigen Anteile, einschließlich des Schleppmittels, mit Sicherheit aus dem Gas zu kondensieren. Bei dieser Temperatur sind die Dampfdrücke der flüssigen Komponenten sehr klein.

Die Kühlfallen sind über eine Leitung mit einem nassen Experimentier-Gaszähler der Firma Elster, Mainz, zur Bestimmung der

Gasmenge, verbunden. Das Gerät hat einen Meßfehler von $\pm 0,5 \%$ vom Skalenendwert. Im Bypass zur Verbindungsleitung zwischen Kühlfallen und Gasuhr ist mit Hilfe von zwei Dreiwegehähnen eine zweistufige Gasballastpumpe der Firma Leybold-Heraeus, Köln angeschlossen. Mit ihrer Hilfe kann die Analysenapparatur bei Bedarf auf ca. 1 Torr evakuiert werden. Der Druck wird mit einem Vakuum-Manometer bestimmt. Alle Schliffe sind mit Silikon-Hochvakuumfett der Firma Wacker, Burghausen gefettet.

Zur Messung der Raumtemperatur steht ein geeichtes Quecksilberthermometer mit einer Ablesegenauigkeit von $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$, zur Bestimmung des Luftdruckes ein Präzisionsbarometer mit einer Ablesegenauigkeit von $\pm 0,1$ Torr zur Verfügung.

4 Prüfung und Eichung der Apparatur

Vor den eigentlichen Versuchen zur Stofftrennung waren eine Reihe von aufwendigen Vorversuchen erforderlich, um die in der Anlage eingebauten Pumpen, Kompressoren und Meßgeräte zu eichen. Gleichzeitig dienten die Maßnahmen dazu, Erfahrung mit der Bedienung der Anlage zu sammeln.

Folgende Untersuchungen wurden durchgeführt:

1. Prüfung auf Dichtigkeit
2. Kontrolle der Meßgeräte für Druck und Temperatur
3. Eichen der Dosierpumpen
4. Eichen der Meßstrecke für die Gasmengenmessung.

4.1 Prüfung auf Dichtigkeit

Nach der Montage der Kolonnen durch die Lieferfirma wurden diese mit dem 1,3-fachen maximalen Auslegedruck mit Wasser abgedrückt. Nachdem über mehrere Stunden kein Druckabfall eingetreten war, wurde die Anlage entleert und anschließend mit nachgereinigtem Stickstoff auf Gasdichtigkeit geprüft. Wurde ein Druckabfall von weniger als 2 % in einem Zeitraum von 6 Stunden beobachtet, wurde die Apparatur als dicht angesehen. Leckstellen wurden mit Hilfe von Seifenlösung aufgespürt und beseitigt. Nach der Druckprüfung der Kolonnen, Wärmetauscher und Vorratsbehälter wurde erst mit der Verrohrung und Installation der Pumpen und Meßgeräte begonnen.

Nach Abschluß der Montage der Rohrleitungen wurde die gesamte Anlage mit nachgereinigtem Stickstoff auf Dichtigkeit überprüft. Auftretende Leckstellen, die teils akustisch geortet, teils durch Absprühen mit Seifenlösung aufgespürt wurden, wurden beseitigt. Danach wurde der Druck über einen Zeitraum von mehreren Tagen auf dem Schreiber überwacht. In 72 Stunden ergab sich bei einem Prüfdruck von 120 bar ein Druckabfall von 4 bar, wobei die Temperatur in den Räumen zwischen 18 °C und 21 °C schwankte. Diese Dichtigkeit wurde als ausreichend angesehen.

4.2 Kontrolle der Meßgeräte für Druck und Temperatur

Da die Thermoelemente nur vor der Isolierung zugänglich waren, wurde die Kolonne aufgeheizt und die Funktion der Thermoelemente und der Temperaturregistrierung überprüft. Defekte an den Lötstellen bzw. an den Kontakten Oberflächenthermoelement - Metall wurden behoben. Ebenfalls wurden die Meßleitungen zu den Druckmeßgeräten und die Anschlüsse für die Probenahmeleitungen überprüft. Nachdem die Funktion sämtlicher Meßgeräte sichergestellt war und die Übertragung der Meßwerte auf die Kompenso-graphen klappte, wurde die Anlage mit Steinwolle isoliert.

4.3 Eichen der Dosierpumpen

Die Eichung der Zulaufpumpe erfolgte in der Weise, daß aus einem kalibrierten Behälter über einen längeren Zeitraum mit einer festen Hublängeneinstellung gepumpt wurde. Im Rahmen der Ablesegenauigkeit stimmte die zudosierte Menge mit der Menge überein, die laut der Pumpeneinstellung erreicht werden sollte.

Die Rücklaufpumpe und die Produktentnahmepumpen konnten nicht auf diese einfache Weise geeicht werden. Das Problem bei diesen Pumpen besteht darin, daß sie bei hohem Vordruck gegen einen noch höheren Nachdruck pumpen müssen, damit die Ventile arbeiten. Bei hohem Gasdruck ist aber eine beträchtliche Menge Gas in der Flüssigkeit gelöst, was zur Folge hat, daß die Flüssigkeitsdichte geringer und die Flüssigkeit nicht mehr inkompressibel ist. Zur Erhaltung der Mengenbilanz muß aber dieselbe Menge abgepumpt wie zugepumpt werden. Wird dies nicht genügend berücksichtigt, wird zu wenig abgepumpt und die Kolonne wird geflutet. In der Abb. 31 ist die abgepumpte Menge in Abhängigkeit von der eingestellten Menge am Beispiel des Systems Fettsäure - Benzol - CO_2 bei 100 bar und 100 °C dargestellt. Die abgepumpte Menge ist der eingestellten Menge proportional, der Proportionalitätsfaktor ist aber von 1 verschieden. Unter anderen Bedingungen von Druck und Temperatur wird ein anderer Proportionalitätsfaktor gefunden. Demnach können bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck die gewünschten Mengen mit Hilfe entsprechender Eichkurven in erster Näherung richtig eingestellt

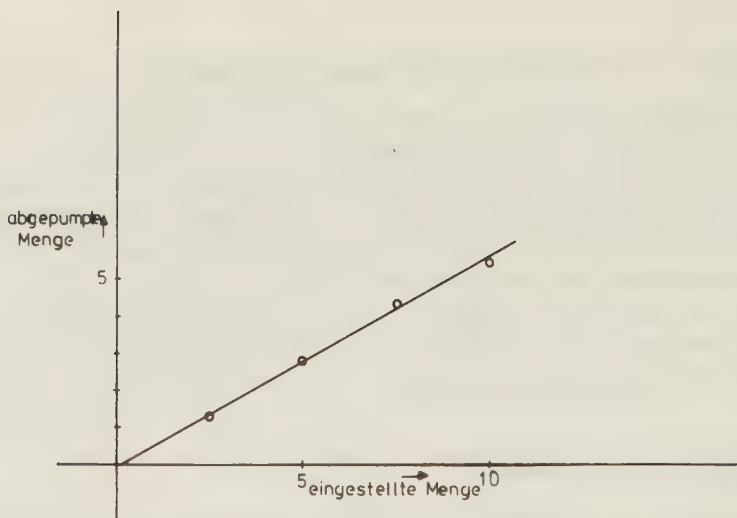


Abb. 31 Verhältnis der eingestellten Flüssigkeitsmenge zur abgepumpten Flüssigkeitsmenge am Beispiel des Systems C18-Fettsäuren - Benzol-CO₂ bei 100 bar und 100 °C

werden. Wegen der Vielzahl der eingestellten Bedingungen von Druck und Temperatur bei den Versuchen wäre eine große Anzahl von Eichkurven erforderlich gewesen. Dies erfordert einen großen Zeitaufwand. Um einerseits den Eichaufwand zu begrenzen und andererseits die gewünschte Genauigkeit bei der Bestimmung der Rücklaufmenge zu erzielen, wurde ein Turbinendurchflußmeßgerät eingebaut.

Die Produktentnahmepumpen arbeiten gegen ein Druckhalteventil, das auf einen um 10 % höheren Enddruck eingestellt ist als der maximal zulässige Kolonnendruck. Das entnommene Produkt wird jeweils in Kunststoffbehälter abgezogen und das in dem Produkt gelöste Gas, das sich bei dem Entspannen nach dem Druckhalteventil vom Produkt trennt, wird über eine Gasuhr in den Abzug geführt. Bei einer Pumpeneinstellung über einen definierten Zeitraum wird die Produktmenge im Plastikbehälter gewogen und im gleichen Zeitraum die durch die Gasuhr geströmte Gasmenge bestimmt. Auf diese Weise kann die Funktion der Produktentnahmepumpen überwacht werden.

4.4 Eichen der Meßstrecke für die Gasmengenmessung

Eine der wichtigsten Größen bei dem untersuchten Trennverfahren ist die Strömungsgeschwindigkeit des Gases in den Kolonnen. Die Eichung der Meßstrecke für die Gasmengenmessung wurde zunächst mit Stickstoff bei Raumtemperatur und 120 bar vorgenommen. Die Meßstrecke ist in der Gaskreislaufleitung hinter der Hilfskolonne angebracht. Der Hochdruckgasmengenmesser war bei der Eichung hinter der Meßstrecke im Bypass geschaltet wie aus der Abb. 32 hervorgeht.

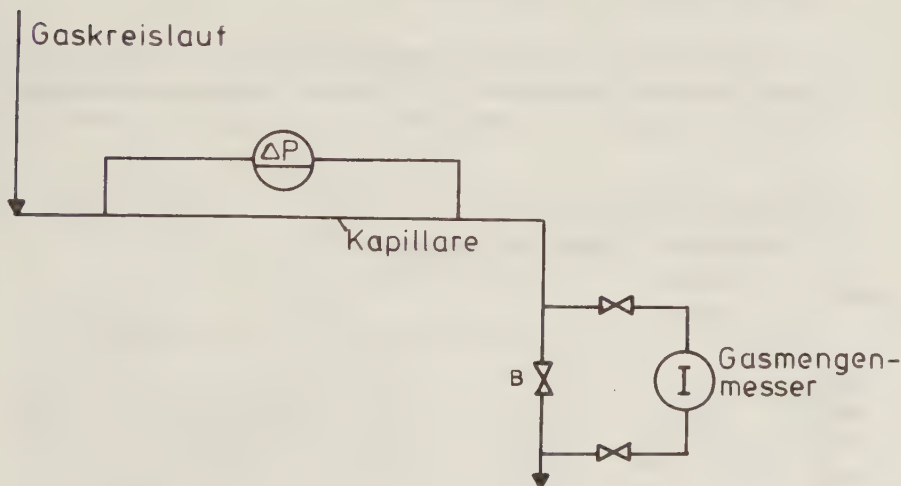


Abb. 32 Bypass-Schaltung des Hochdruckgasmengenmessers

Der Druckverlust im Volumenmeßgerät betrug einige Prozent des Gesamtdruckes (4 - 5 %) und wurde später bei dem direkten Durchgang des Gases durch die Rohrleitung berücksichtigt. Dies geschah durch Androsseln des Ventils B in der Hauptleitung, bis der Leitungswiderstand an der Drosselstelle dem des Gasmengenmessers entsprach. Auf diese Weise konnten die erhaltenen Eichkurven ohne Korrektur verwendet werden.

Die Eichkurve für Stickstoff ist in Abb. 33 dargestellt. Auf der Ordinate ist der Differenzdruck ΔP in % des maximalen Ausschlages aufgetragen. Der 100%-Wert entspricht einem Differenzdruck von 400 mbar. Auf der Abszisse ist die Gasmenge in l/h aufgetragen. Die Eichkurve verläuft im Bereich kleiner Gasgeschwindigkeiten nahezu linear und steigt bei größeren Gasgeschwindigkeiten exponentiell an. Für die Gasgeschwindigkeitsmessungen wurde bei den späteren Versuchen nur der lineare Bereich der Eichkurven verwendet. Der Einfluß der Temperatur auf die Messung wurde ebenfalls untersucht. Bei 80 °C wurde dieselbe Eichkurve wie bei 20 °C erhalten.

Die Eichung mit CO₂ wurde bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur durchgeführt. Bei diesen Temperaturen arbeitete das Gerät mit CO₂ störungsfrei. In Abb. 34 ist die Eichkurve

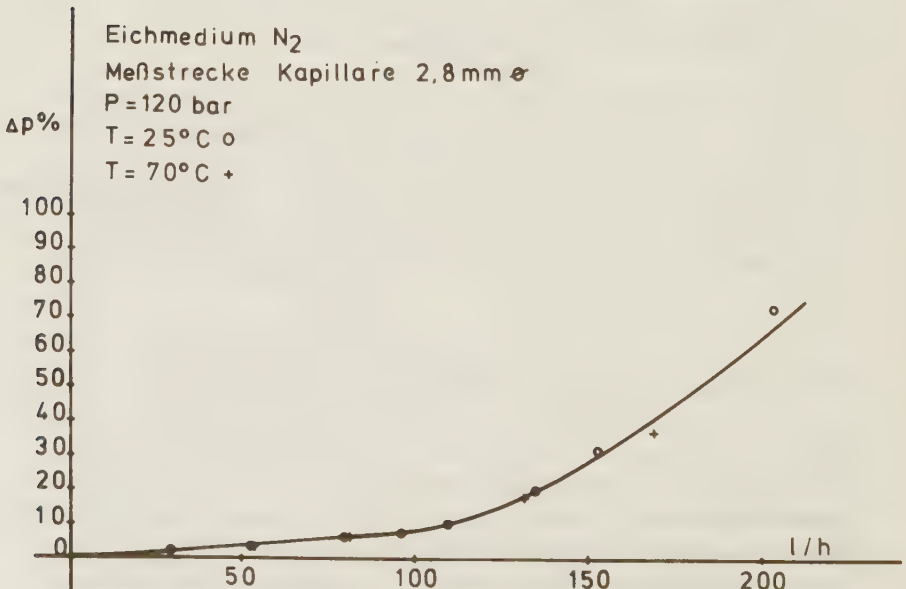


Abb. 33 Eichkurve für Stickstoff bei 120 bar

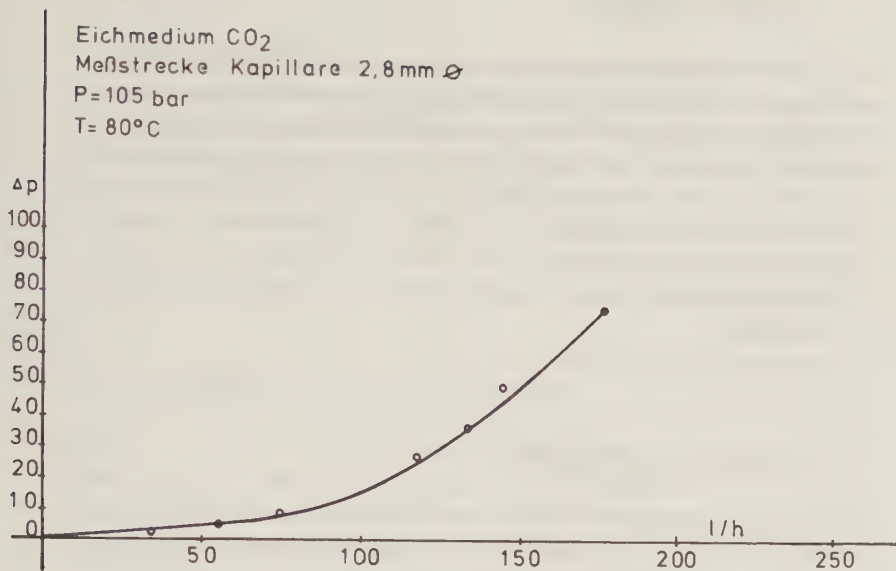


Abb. 34 Eichkurve für CO₂ bei 105 bar

für CO₂ bei 105 bar und 80 °C dargestellt. Der Verlauf ist ähnlich dem für Stickstoff. Im unteren Bereich verlaufen die Kurven fast identisch. Der exponentielle Anstieg des Differenzdruckes setzt jedoch bei einer tieferen Gasgeschwindigkeit ein als bei Stickstoff.

5 Versuchsdurchführung

Nach der Eichung der Meßgeräte und der Prüfung von Maschinen und Apparaten waren die Voraussetzungen für die Versuche zur Stofftrennung mit Hilfe komprimierter Gase gegeben. Hierbei sind die folgenden einzelnen Verfahrensschritte auszuführen:

1. Vorbereiten der Kolonnen
2. Anfahren der Kolonnen
3. Einstellen stationärer Verhältnisse
4. Probenahme
5. Abschalten der Anlage.

5.1 Vorbereiten der Kolonnen

Vor den Versuchen wurde die Anlage völlig entleert und mit Aceton gespült und ausgekocht. Anschließend wurde mit CO_2 gespült und sodann mit einer Vakuumpumpe auf wenige Torr ausgepumpt. Nach dem Absperren des Ventils zur Vakuumpumpe wurde aus einer Gasflasche etwas CO_2 in die Kolonne eingelassen, so daß ein Überdruck von einigen Bar entstand. Mittels einer Dosierpumpe wurden nun ca. 15 l eines Gemisches aus Glycerid und Schleppmittel bekannter Zusammensetzung in die Kolonne gepumpt, so daß die Blase der Hauptkolonne etwa zur Hälfte gefüllt war.

5.2 Anfahren der Kolonnen

Beim Anfahren wurde in folgender Weise vorgegangen: Nachdem die erforderliche Stoffmenge in die Blase der Hauptkolonne gepumpt war, wurden die Kolonnen aufgeheizt. Hierzu wurden die beiden Umlaufthermostate für die Haupt- und Hilfskolonne, der Thermostat für den Wärmetauscher am Kopf der Hilfskolonne sowie der Thermostat zum Aufheizen des Kreisgases eingeschaltet. Zum schnelleren Aufheizen wurden auch die um die Kolonnen gewickelten Begleitheizungen eingeschaltet. Danach wurden die Ventile in den Leitungen so eingestellt, wie es der geplanten Fahrweise

entsprach.

Mittels des Umfüllkompressors wurde der Druck in den Kolonnen während des Aufheizens weiter erhöht, bis etwa 60 % des gewünschten Arbeitsdruckes erreicht waren. Nach Überschreiten der kritischen Temperatur des CO_2 wurde zusätzlich die Gasumlaufpumpe mit maximaler Geschwindigkeit in Betrieb genommen und die Begleitheizungen ausgeschaltet. Infolge des Umwälzens der großen Gasmenge stellten sich in den Kolonnen in etwa 3 - 4 Stunden konstante Bedingungen ein.

5.3 Einstellen stationärer Verhältnisse

Nachdem sich im Verlauf des Anfahrprozesses in etwa stationäre Bedingungen eingestellt hatten, wurde die Gasumlaufpumpe so weit zurückgenommen, bis die gewünschte Gasgeschwindigkeit erreicht war. Anschließend wurde der Sumpfinhalt mittels einer Kolbenpumpe umgewälzt. Wahlweise wurde der Sumpfkreislauf oberhalb des ersten, zweiten oder dritten Schusses aufgegeben, um den Einfluß der Kontaktfläche auf die Beladung der Gasphase zu erhöhen. Nachdem die Kreisgasmenge auf den gewünschten Wert gebracht war, wurde durch Regulierung der Heizleistung des Umlaufverdampfers die Temperatur am Kopf der Hauptkolonne auf etwa 70°C eingestellt. Dem Sumpf der Hilfskolonne wurde der Rücklauf entnommen und auf den obersten Schuß der Hauptkolonne gegeben. Er wurde mit Hilfe des Turbinendurchflußmessers auf den gewünschten Wert einreguliert. Nachdem sich auch hier stationäre Verhältnisse eingestellt hatten, war die Kolonne betriebsbereit. Nach einer Laufzeit von 5 Stunden hatten sich auch in Hinsicht auf die Produktkonzentration stationäre Verhältnisse eingestellt, so daß mit der Probenahme begonnen werden konnte.

Der Kolonnendruck wurde in einem Bereich von 2 - 3 % seines Wertes konstant gehalten. Die Gasverluste wurden mit Hilfe des Umfüllkompressors, der vorwiegend im Kreislauf gefahren wurde, ausgeglichen.

5.4 Probenahme

Vor der Probenahme wurden die Analysenapparatur und die Verbindungsleitungen bis zum Entspannungsventil auf 1 - 2 Torr evakuiert und der evakuierte Teil auf Dichtigkeit geprüft. Anschließend wurde die zweite und dritte Kühlfalle in ein Dewargefäß mit Kältemischung getaucht. Die erste Kühlfalle hatte Raumtemperatur. Danach wurde das Hochdruckventil an der Entnahmestelle vorsichtig geöffnet. Die Probe strömte in die Kühlfallen, wobei in der ersten Kühlfalle vorwiegend das schwerflüchtige Produkt und in den weiteren Kühlfallen Schleppmittel kondensierte. Die Geschwindigkeit der Probenahme ließ sich an der Druckzunahme in den Kühlfallen am Manometer ablesen und einstellen. War Atmosphärendruck geringfügig überschritten, wurde durch Umschalten eines Hahnes in der Analysenapparatur das entnommene Gas nach Passieren der Kühlfallen durch eine Gasuhr geleitet. Nachdem eine genügend große Probemenge in den Kühlfallen niedergeschlagen war, wurde das Hochdruckventil geschlossen. Anschließend wurde wieder evakuiert, um etwaige Probenreste aus den Probeleitungen in die Kühlfallen zu überführen und aus der in den Kühlfallen kondensierten Flüssigkeit gelöstes Gas zu entfernen. Der Druckabfall in der Kolonne während einer Probenahme war vernachlässigbar, er lag nach 10 Proben bei etwa 1 % und wurde dann durch Zugabe von Frischgas korrigiert.

5.5 Abschalten der Anlage

Vor dem Abschalten der Anlage wurde als erstes die Frischgaszufuhr durch Abstellen des Umfüllkompressors unterbunden. Anschließend wurden die Zulaufpumpe, die Produktentnahmepumpen, die Gasumlaufpumpe und die Rücklaufpumpe abgeschaltet. Schließlich wurden sämtliche Thermostate und Begleitheizungen ausgeschaltet.

6 Analytische Methoden

6.1 Bestimmung des Gehaltes an Gas, Schleppmittel und Schwerflüchtigem

In der an die Kolonne angeschlossenen Analysenapparatur wurde der kondensierbare Anteil der Proben vom nichtkondensierbaren Anteil abgetrennt.

Die bei der Probenahme entnommene Gasmenge wurde an der Gasuhr abgelesen. Die Raumtemperatur sowie der Luftdruck wurden registriert. Nach dem Evakuieren wurden die Ventile der Kühlfallen abgesperrt und die Kühlfallen aus der Analysenapparatur herausgenommen. Für die nächste Probenahme wurden neue Kühlfallen vorgesehen.

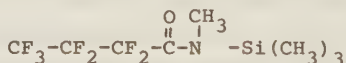
Die in den Kühlfallen kondensierten Stoffmengen wurden durch Differenzwägung bestimmt. Dazu wurden vor der Probenahme die leeren Kühlfallen mit Aceton gereinigt, die Schliffe gefettet und mittels durchgesaugter Luft innen getrocknet. Die so vorbereiteten Kühlfallen wurden mit Luft gewogen. Nach der Probenahme wartete man, bis die verschlossenen Kühlfallen mit den Proben Raumtemperatur angenommen hatten. Danach wurden sie von außen gereinigt und nach Druckausgleich mit der Außenluft gewogen. Anschließend wurde aus den gewogenen Kühlfallen in einen Vakuum-Trockenschrank bei einer Temperatur von 70°C und einem Druck von 100 Torr das Schleppmittel abdestilliert. Nach Abdestillieren des Schleppmittels wartete man, bis die Kühlfallen Raumtemperatur angenommen hatten. Sodann wurden sie wieder von außen gereinigt und gewogen. Aus der Gewichts Differenz zwischen den leeren Kühlfallen und den Kühlfallen nach der Probenahme ergibt sich das Gewicht der Gesamtprobe aus Schleppmittel und Schwerflüchtigem. Aus der Differenz zwischen dem Gewicht nach der Probenahme und nach der Behandlung im Trockenschrank erhält man die Menge an Schleppmittel. Die in den evakuierten Proben bei -78°C gelöste Menge an Gas wurde als vernachlässigbar angesehen. Im Gas, welches die Gasuhr passierte, konnten bei der gaschromatographischen Untersuchung mit einem Wär-

meleittfähigkeitsdetektor keine Kohlenwasserstoffe gefunden werden.

6.2 Gaschromatographische Analyse der schwerflüchtigen Komponenten

Die in den Kühlfallen verbliebenen schwerflüchtigen Komponenten wurden gaschromatographisch untersucht. Vor der chromatographischen Trennung wurden die freien OH-Gruppen der Glyceride in Trimethylsilyläther übergeführt^{46,47,48}). Die Silylierung ist erforderlich, weil die Anwesenheit von freien Hydroxylgruppen die gaschromatographische Trennung der infrage stehenden Verbindungen erschwert.

Durch die Silylierung werden die Glyceride in leichter flüchtige Derivate umgewandelt, die für die gaschromatographische Trennung geeignet sind. Als Silylierungsmittel wurde N-Methyl-N-trimethylsilyl-heptafluorbutyramid (MSHFBA):



verwendet. Das große Atomverhältnis Fluor : Silicium von 7 : 1 wirkt sich vor allem bei der Verwendung von Flammenionisationsdetektoren günstig aus, da in den Detektoren die Zersetzung des MSHFBA-Überschusses unter stark verminderter Bildung von Si O_2 vor sich geht und hauptsächlich nicht verunreinigende oder korrodierende Siliciumverbindungen entstehen. Bei der Silylierung wird ein Teil der Probe mit einem dreifachen Überschuß an Silylierungsmittel eine halbe Stunde bei 60°C nach kräftigem Schütteln stehen gelassen. Die Reaktion zum Trimethylsilylderivat läuft praktisch vollständig ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist auch ohne Katalysator um ein vielfaches höher als bei anderen Silylierungsmitteln.

Bei der Silylierungsreaktion wird das H-Atom der OH-Gruppen durch eine Trimethylsilyl-Gruppe ersetzt. Dabei entstehen über

die O-Brücke die Trimethylsilylderivate.

Das Glycerin wird dabei zu Tri-(trimethylsilyl)-glycerin, das Monoolein wird dabei zu Bis-(trimethylsilyl)-monoolein, das Diolein wird dabei zu Mono-(trimethylsilyl)-diolein umgewandelt. Das Triolein wird nicht verändert.

Schematische Darstellung der Reaktion

cerid im Vordergrund stand.

Für einige Analysen wurde die in Tabelle 4 b aufgeführte Trennsäule verwendet, um Angaben über die Gesamtzusammensetzung des Zulaufes und der Proben machen zu können. Bei dieser Säule war das Glycerin im Lösungsmittelpeak enthalten, dafür konnte aber der Triglyceridanteil bestimmt werden.

Tabelle 4 Eigenschaften der verwendeten Trennsäulen

Säulenmaterial: Säule a): V2A (Werkstoff Nr. 4541)		Säule b): V2A (Werkstoff Nr. 4541)
Kolonnenabmessungen:	Länge 1,4 m, Innendurchmesser 2,4 mm Ø	Länge 0,35 m, Innendurchmesser 2,4 mm Ø
Trägermaterial:	Chromosorb WAW	SUPELCO
Flüssigphase:	Dexil 300	OV 17 (Phenylsiliconöl mit 50 % Phenyl)
Trägergas:	Nachgereinigter Stickstoff	Helium

Der Einspritzblock wurde auf einer Temperatur von 360 °C gehalten, um die Proben sofort zu verdampfen.

Bei den Analysen, bei welchen die Trennung von Mono- und Diglyceriden sowie Glycerin im Vordergrund stand, wurde die Kolonnen-temperatur mittels eines linearen Temperaturprogrammes, das mit einer Temperaturerhöhung von 4 °/min im Bereich von 150 °C auf 340 °C arbeitet, erhöht. Die Anfangstemperatur wurde zwei Minuten lang beibehalten. In dieser Zeit wurde das bei der Silylierung entstandene N-Methylheptafluorbuttersäureamid sowie das Trimethylsilylderivat des Glycerins eluiert. Die Endtemperatur wurde 20 Minuten lang beibehalten. Der Durchsatz an Trägergas betrug 22 ml/min. Die FID-Temperatur lag bei 350 °C. Bei den übrigen Analysen wurde die Kolonnentemperatur mittels eines linearen

Temperaturprogrammes von 180 °C auf 340 °C erhöht, wobei mit einer Temperaturerhöhung von 5 °/min gearbeitet wurde. Die Anfangstemperatur wurde 2 Minuten, die Endtemperatur 15 Minuten beibehalten. Der Durchsatz an Trägergas betrug 30 ml/min. Die FID-Temperatur lag bei 350 °C.

6.3 Auswertung der Chromatogramme

Qualitativ konnten die Peaks für Glycerin, Ölsäure - Monoglycerid, 1,2-Ölsäure - Diglycerid, 1,3 Ölsäure - Diglycerid und Triglycerid identifiziert werden, indem innere Standards (Lieferant: Firma Serva, Heidelberg) in geringen Mengen (10 - 25 mg) zugesetzt wurden. Die Chromatogramme zeigen, daß es sich bei dem verwendeten Glyceridgemisch um ein technisches Produkt handelt. Neben den interessierenden Hauptpeaks erscheinen eine Anzahl kleinerer Nebenpeaks, die Glyceriden anderer Fettsäuren entsprechen. Man erhielt bei der qualitativen Auswertung der Chromatogramme folgende Elutionstemperaturen der einzelnen Komponenten, die in Tabelle 5 angegeben sind.

Tabelle 5: Elutionstemperaturen der Ölsäure - Glyceride

Elutionstemperatur		Komponente
Säule a)	150 °C	Säule b) - Glycerin
	260 °C	208 °C Monoglycerid
	340 °C	270 °C Diglycerid
	-	340 °C Triglycerid

Die Chromatogramme wurden direkt zur quantitativen Auswertung herangezogen. Mittels eines elektronischen Integrators wurden die Flächen der Peaks ermittelt und in Flächenprozent umgerechnet. Wegen der sehr hohen Kosten der Eichsubstanzen wurde mit ihnen keine Eichung vorgenommen. Vielmehr wurde mit einem von Kaiser⁴⁹⁾ angegebenen theoretischen Korrekturfaktor f_i für

FID-Analysen von Kohlenwasserstoffen gerechnet.

$$f_i = \frac{M_i}{n_b \cdot 12} \quad (20)$$

Es bedeuten: M_i = Molekulargewicht

n_b = verfügbare C-Atome im Molekül.

Verfügbar sind alle Kohlenstoff-Atome, welche noch Wasserstoff-Atome tragen, nicht verfügbar sind die Kohlenstoff-Atome, welche neben einem Wasserstoff 2 Bindungen an Sauerstoff oder ein Heteroatom gebunden haben oder die keinen Wasserstoff und 2-3 Bindungen an Sauerstoff oder ein Heteroatom gebunden haben. Mit 0,5 wird ein Kohlenstoff-Atom angerechnet, das neben einem Wasserstoff-Atom eine Bindung an Sauerstoff oder ein Heteroatom gebunden hat. In dieser einfachen Formel wird die fundamentale Tatsache berücksichtigt, daß der Kohlenstoffgehalt eines Moleküls die Ansprechempfindlichkeit für den FID bestimmt. In der Tabelle 6 sind die verwendeten Korrekturfaktoren f_i für die einzelnen Komponenten aufgeführt.

Tabelle 6: Korrekturfaktoren f_i für die Umrechnung von Flächen-% in Massen-%

	n_b	M_i	f_i
Tris(trimethylsilyl)-Glycerin	6	308,59	4,28
Bis(trimethylsilyl)-Monoolein	21,5	500,74	1,94
Mono(trimethylsilyl)-Diolein	37,0	692,89	1,56
Triolein	52,5	885,04	1,41

Mit Hilfe dieser Korrekturfaktoren rechnete man die Flächenprozentage F_i in Massenprozentage M_i um.

$$M_i = \frac{F_i \cdot f_i}{\sum_{j=1}^n F_j \cdot f_j} \quad (21)$$

7 Trennung eines Glyceridgemisches mit komprimiertem CO₂ in einer Bodenkolonne

Aus den Daten der Gleichgewichtsmessung geht hervor, daß das binäre System Gas - Schleppmittel unter den Betriebsbedingungen der Hauptkolonne überkritisch sein sollte, um eine hohe Anreicherung von schwerflüchtigem Stoff in der Gasphase zu erhalten. In der Hilfskolonne müssen die Bedingungen so gewählt werden, daß das binäre System Gas - Schleppmittel (im vorliegenden Fall Kohlendioxid - Aceton) unterkritisch ist. Das ist die Voraussetzung dafür, daß Teilkondensation des Schleppmittels zum Auswaschen der schwerflüchtigen Komponenten aus dem Kreislaufmedium eintritt.

Die Versuche zur Glyceridtrennung wurden bei einem Druck von 130 - 135 bar, einer Sumpftemperatur von 75 - 85 °C und einer Kopftemperatur von etwa 70 °C in der Hauptkolonne durchgeführt. Die Temperatur am Kopf der Hilfskolonne wurde auf 110 °C eingestellt. Sie darf bei den vorliegenden Bedingungen nicht unter 100 °C absinken, da man dann wieder in das Gebiet kommt, in dem das Gemisch Aceton - Kohlendioxid einphasig ist und somit eine Teilkondensation unmöglich wird.

7.1 Auswertung der Versuchsergebnisse

Da das Kolonnenvolumen weitaus größer ist als das Volumen der Autoklaven, kann eine wesentlich größere Gesamtprobenmenge entnommen werden, ohne das Phasengleichgewicht zu verändern. Die größere Probenmenge erleichtert die weiteren analytischen Arbeiten. Die Proben werden nach dem gleichen Verfahren wie die Proben, die aus den Autoklaven gezogen werden, analysiert.

Bestimmung der Gasmenge. Das Volumen der überkritischen Komponente V_G der entnommenen Probe setzt sich zusammen aus: Dem durch die Gasuhr geströmten Volumen V_B , der Gasmenge V_R , die in den Probegefäßen und Probeleitungen verblieben ist, der

Luftmenge V_L , die durch Undichtigkeiten in die Analysenapparatur eingedrungen ist, sowie dem Gasvolumen V_{GL} , das in dem gekühlten Schleppmittel gelöst ist.

$$V_G = V_B + V_R - V_L + V_{GL} \quad (22)$$

Wegen der weitaus größeren Probenmenge, die bei den Kolonnenversuchen entnommen wird ($V_B \sim 10$ l), können die in Gleichung (22) angegebenen Korrekturglieder V_R , V_L und V_{GL} vernachlässigt werden. Ihr Volumen beträgt weniger als 0,1 % der Gesamtgasmenge V_B . Die Masse des Gases G_G , welches bei der Probenahme entnommen wird, ergibt sich aus dem Gasvolumen V_G und der Dichte ρ_G des Gases bei der Temperatur der Gasuhr T_G .

$$G_G = V_G \cdot \rho_G \quad (23)$$

Die Molzahl des Gases N_G wurde mit Hilfe des idealen Gasgesetzes ermittelt.

$$N_G = \frac{p_O \cdot V_G}{R \cdot T_G} \quad (24)$$

Es bedeuten:

- p_O = Druck des Gases
- V_G = Gasvolumen an Gasuhr gemessen
- T_G = Temperatur an Gasuhr
- R = Gaskonstante.

Bestimmung der Flüssigkeitsmenge. Die Menge der in den Proben enthaltenen Flüssigkeit wird, wie zuvor beschrieben, durch Wägung jeweils der leeren und vollen Kühlfallen bestimmt. Die Größe ΔG_L (siehe Seite 34) hat auch hier gegenüber der Größe $(G_p - G_O)$ den Charakter einer Korrektur und betrug im allgemeinen etwa 5 mg. Dies war bei einer Probenmenge von 5 g etwa 0,1 % von $(G_p - G_O)$.

Der Gewichtsbruch der Komponenten ergibt sich aus der Beziehung:

$$x_1 = \frac{G_1}{\Sigma G_1} \quad (25)$$

7.2 Kolonnenversuche bei konstantem Druck und totalem Rücklauf

Wegen der Einfachheit in der Betriebsführung wurden zunächst Versuche mit totalem Rücklauf durchgeführt. Bei diesen Versuchen wurde das Kreisgas durch den Zwischenschuß unterhalb der Hauptkolonne zugegeben. Der Sumpfinhalt wurde umgepumpt und je nach Versuchsreihe oberhalb des ersten, zweiten oder dritten Schusses im Kreislaufzugeführt. Die Kreisgasaufgabe oberhalb des Sumpfes war aus konstruktiven Gründen erforderlich, da im Sumpf der Kolonne nur eine Öffnung vorgesehen war, die für den Flüssigkeitsumlauf benötigt wurde. Lediglich bei einer Versuchsreihe, bei welcher der Sumpfinhalt nicht umgepumpt wurde, konnte das Kreisgas direkt in den Sumpf aufgegeben werden.

Ursprünglich war ein Zwangsumlauf des Sumpfinhaltes nicht vorgesehen. Es stellte sich jedoch heraus, daß sich das Kreislaufgas beim Durchperlen durch den Sumpf nicht ausreichend mit Schwerflüchtigem belud. Offenbar war der Kontakt zwischen flüssiger und gasförmiger Phase nicht intensiv genug. Die Beladung der gasförmigen Phase konnte durch Zwangsumlauf unter Einschaltung von Böden zur Erzeugung eines intensiven Kontaktes zwischen flüssiger und gasförmiger Phase auf die gewünschten Werte gebracht werden. Der Flüssigkeitsumlauf wurde so gewählt, daß im unteren Teil der Hauptkolonne, wo der Gasstrom in innigem Kontakt mit den schwerflüchtigen Komponenten steht, die Beladung des Gasstromes nur von der Gleichgewichtslage und der Kontaktzeit abhängt. Das gesuchte Verhältnis von Flüssigkeitsmenge zur Gasmenge ergibt sich aus dem Dreiecksdiagramm. Der Mischpunkt muß im Zweiphasengebiet liegen und zugleich soll eine möglichst hohe Glyceridanreicherung in der Gasphase erreicht werden.

7.2.1 Rektifikation bei Kreislaufgaszugabe in den Sumpf der Hauptkolonne ohne Umwälzung des Sumpfes

Nach dem Einstellen stationärer Werte wurden an mehreren Stellen der Kolonnen sowie aus dem Kreislaufgas nach der Hilfskolonne Proben entnommen und analysiert. Von Zeit zu Zeit wurden in vereinfachter Weise Proben entnommen, wobei nur der kondensierbare Anteil der Gasphase aufgefangen wurde. Die aus einer Anzahl von Versuchsreihen gemittelten Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefaßt, die Einzelergebnisse sind am Ende der Arbeit in Tabelle 20 im Anhang wiedergegeben. Bei dieser Fahrweise war die Kontaktzeit zwischen Kreisgas und Schwerflüchtigem gering und die Beladung der Gasphase mit Schwerflüchtigem lag bei 0,7 - 1,5 Gewichtsprozenten. Sie nahm mit abnehmender Gasgeschwindigkeit zu. Die Beladung mit Lösungsmittel schwankte zwischen 9 - 11 Gew% und blieb im wesentlichen unabhängig von der Gasgeschwindigkeit. Nach der Hilfskolonne wurden aus dem Kreislaufgas nur Proben des kondensierbaren Anteils untersucht. Der Glyceridanteil des Kondensates betrug noch etwa 0,015 Gew%. In der Hauptkolon-

Tabelle 7

System Glyceridgemisch [Triglycerid (1) - Diglycerid (2) - Monoglycerid (3) - Glycerin (4)] - Aceton (5) - Kohlendioxid (6)
Zusammensetzung der gasförmigen Phase am Kopf der Hauptkolonne bei der Rektifikation mit totalem Rücklauf und Kreislaufgaszugabe in den Sumpf der Hauptkolonne ohne Umwälzung des Sumpfes

Druck	Sumpftemperatur	gasförmige Phase			Kreisgasmenge
P	t	$\Sigma y_{1,2,3,4}$	y_5	y_6	G
bar	°C	Gewichtsanteile			l/h
130	80	0,015	0,096	0,889	50
135	80	0,010	0,114	0,876	90
135	80	0,007	0,113	0,880	111

ne betrug der Glyceridanteil des Kondensats etwa 10 - 15 Gew%. Da der Acetongehalt im Gasstrom praktisch gleich war, wurde die Beladung des Gasstromes mit Glyceriden in der Hilfskolonne auf etwa 1/1000 des Wertes in der Hauptkolonne vermindert.

Die gaschromatographische Analyse zeigte, daß das Kopfprodukt aus der Hauptkolonne bzw. aus dem Sumpf der Hilfskolonne praktisch frei von Diglyceriden und Triglyceriden war. In den Abb. 35 a - c sind einige Chromatogramme wiedergegeben, welche die Zusammensetzung des schwerflüchtigen Anteils an verschiedenen Stellen in den Kolonnen zeigen. In der Abb. 35 a ist das Chromatogramm des Ausgangsproduktes dargestellt. Die Probe enthält alle Komponenten in größeren Mengen. Abb. 35 b gibt das Chromatogramm des Sumpffproduktes aus der Hauptkolonne wieder, das dem des Ausgangsproduktes im wesentlichen entspricht. Das Chromatogramm, Abb. 35 c zeigt, daß im Kopf der Hauptkolonne, bzw. im Sumpf der Hilfskolonne Diglycerid und Triglycerid bis zur Nachweisbarkeitsgrenze abgenommen haben. Unabhängig vom Gasdurchsatz wurde ein von Diglyceriden und Triglyceriden freies Kopfprodukt erhalten. In Tabelle 21 im Anhang sind die chromatographischen Ergebnisse in Gewichtsprozenten wiedergegeben.

7.2.2 Rektifikation mit Umwälzung des Sumpfes

Wegen der bei den Versuchen ohne Umwälzung des Sumpfes erhaltenen geringen Anreicherung der schwerflüchtigen Komponenten in der Gasphase wurde in einer weiteren Versuchsreihe der Sumpf umgepumpt und der Reihe nach ein, zwei und drei Schüsse der Hauptkolonne in den Sumpfkreislauf einbezogen. Das Kreislaufgas wurde dabei unterhalb des untersten Schusses aufgegeben. Die Umwälzmenge entsprach mit 11,2 l/h der maximalen Leistung der eingebauten Kolbenpumpe. Nach dem Einstellen stationärer Werte wurden wiederum an mehreren Stellen der Kolonnen sowie aus dem Kreislaufgas nach der Hilfskolonne Proben entnommen. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 8 zusammengestellt, die Einzelergebnisse sind im Anhang in Tabelle 22 wiedergegeben. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß mit zunehmender Bo-

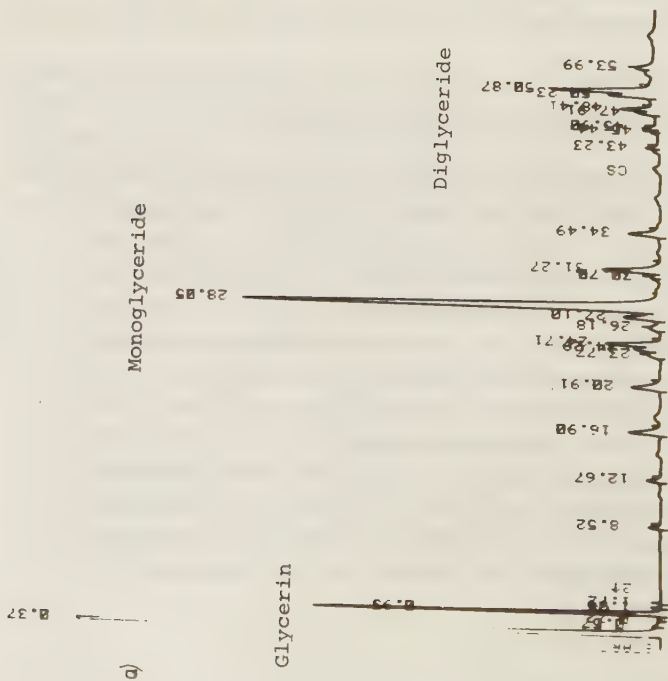


Abb. 35 a Zulauf

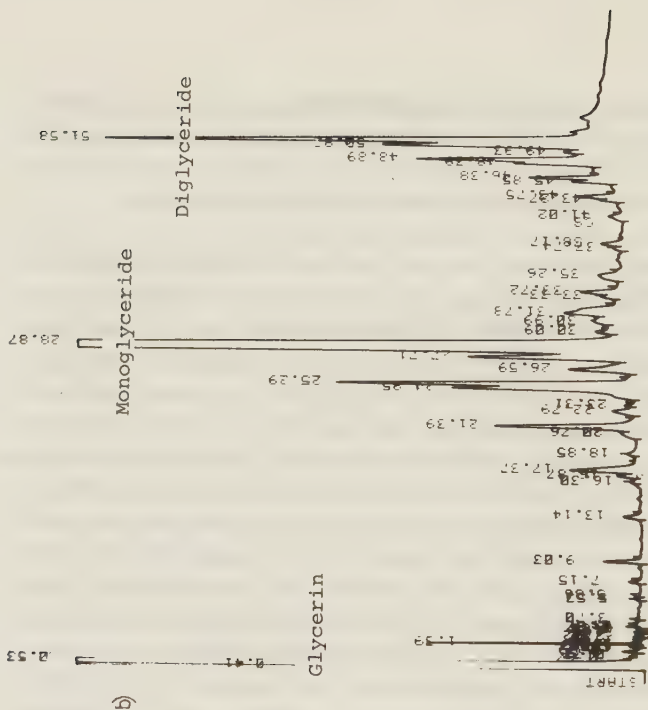


Abb. 35 b Sumpfprodukt

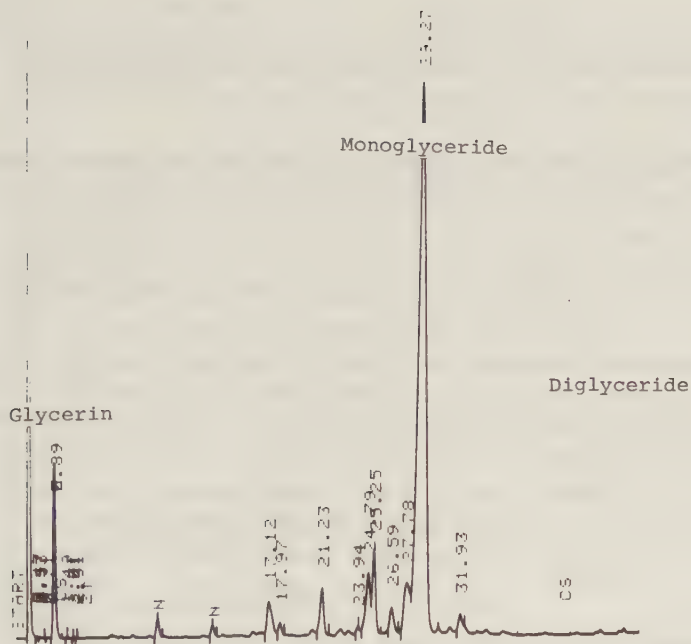


Abb. 35 Gaschromatographische Analysen von Zulauf sowie Sumpf und Kopfprodukt der Hauptkolonne bei totalem Rücklauf ohne Umwälzung des Sumpfinhaltes

a) Zulauf b) Sumpfprodukt c) Kopfprodukt

denzahl bzw. Kontaktzeit zwischen Sumpfinhalt und Kreisgas der Anteil von Schwerflüchtigem in der Gasphase zunimmt. Bei einer gegebenen Bodenzahl war eine Zunahme der Konzentration des Schwerflüchtigen in der gasförmigen Phase mit abnehmendem Gasdurchsatz zu beobachten. Die Beladung des Gases mit Schlepptmittel änderte sich mit zunehmender Kontaktzeit zwischen Sumpfinhalt und Kreisgas nur geringfügig. In der Hilfskolonne wurde die Beladung des Kreisgases mit Glyceriden etwa auf 1/500 des Wertes in der Hauptkolonne vermindert. Der Auswascheffekt bleibt somit auch bei höheren Beladungen erhalten.

Tabelle 8

System Glyceridgemisch [Triglyceride (1) - Diglyceride (2) -
- Monoglyceride (3) - Glycerin (4)] - Aceton (5) - Kohlen-
dioxid (6)

Zusammensetzung der gasförmigen Phase am Kopf der Hauptkolonne
bei der Rektifikation mit totalem Rücklauf und Umwälzung des
Sumpfes

Druck	Sumpftemperatur	gasförmige Phase			Kreisgasmenge
P	t	$\Sigma y_{1,2,3,4}$	y_5	y_6	G
bar	°C	Gewichtsanteile			l/h
1.) Umwälzung des Sumpfinhaltes bis oberhalb Schuß I					
130	80	0,025	0,083	0,892	50
130	80	0,024	0,101	0,875	57
135	77	0,021	0,128	0,851	58
133	78	0,011	0,119	0,870	99
2.) Umwälzung des Sumpfinhaltes bis oberhalb Schuß II					
135	75	0,062	0,145	0,793	30
135	77	0,038	0,134	0,828	58
130	77	0,028	0,137	0,835	64
138	75	0,023	0,122	0,855	81
133	77	0,016	0,128	0,856	94
3.) Umwälzung des Sumpfinhaltes bis oberhalb Schuß III					
135	75	0,062	0,146	0,792	50
128	75	0,052	0,155	0,793	60
133	77	0,023	0,131	0,846	92

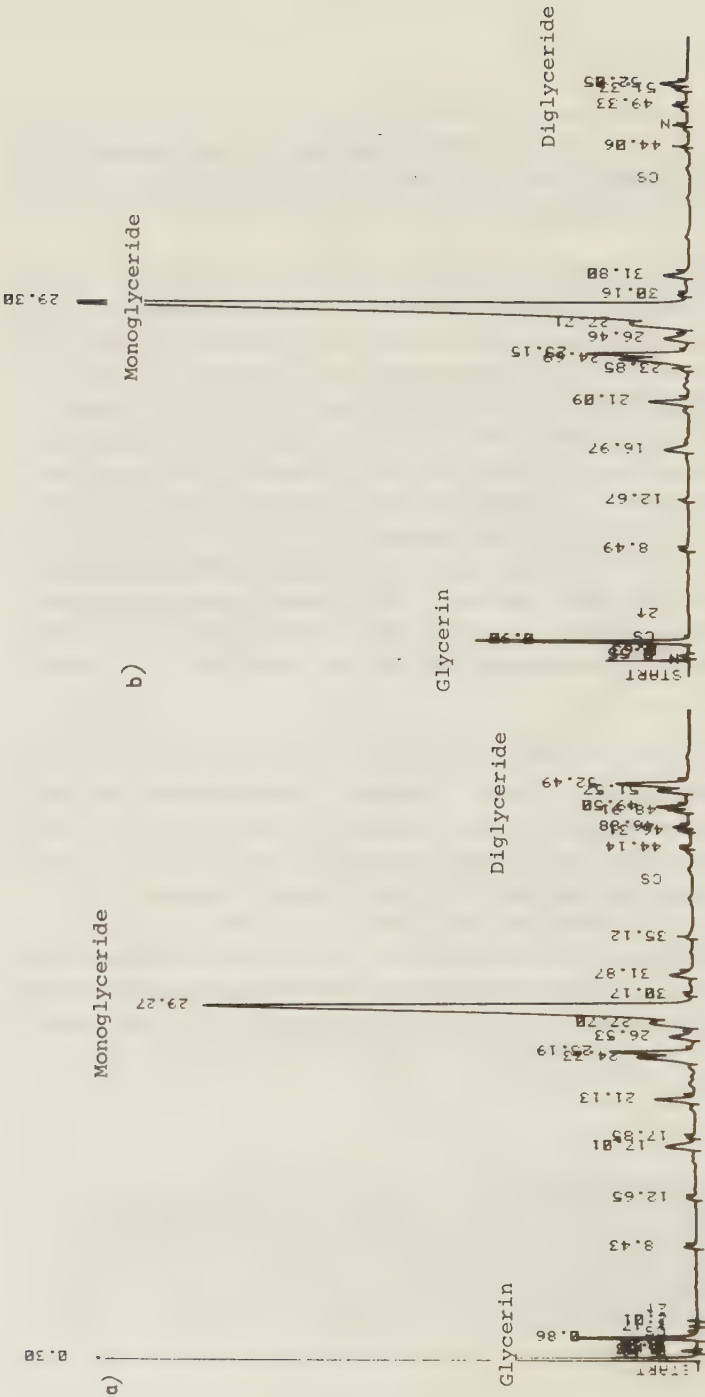
Umwälzung des Sumpfinhaltes bis oberhalb Schuß I. Wird das
Sumpfpprodukt bis oberhalb Schuß I umgepumpt, so werden 1/3 der
Bodenzahl, also 17 Böden der Hauptkolonne in den Sumpf einbe-
zogen, die restlichen 34 Böden dienen zur Rektifikation. Die

Beladung der Gasphase mit Schwerflüchtigem erreichte Werte zwischen 1,0 - 2,5 Gew% und nahm mit abnehmender Gasgeschwindigkeit zu. Der Schleppmittelanteil schwankte zwischen 9 und 13 Gew% und war praktisch unabhängig von der Gasgeschwindigkeit.

Die gaschromatographische Analyse (Tabelle 23 im Anhang) zeigte, daß das Kopfprodukt aus der Hauptkolonne, bzw. aus dem Sumpf der Hilfskolonne weitgehend frei von Di- und Triglyceriden war. In den Abb. 36 a und b sind Chromatogramme wiedergegeben, welche die Zusammensetzung des schwerflüchtigen Anteils des Kopfproduktes der Hauptkolonne zeigen. In der Abb. 36 a ist die Zusammensetzung des Kopfproduktes bei einer Gasgeschwindigkeit von 58 l/h dargestellt, in Abb. 36 b bei einer Gasgeschwindigkeit von 99 l/h. Bei der geringen Gasgeschwindigkeit enthielt das Produkt am Kopf der Hauptkolonne noch etwa 2 Gew% Diglyceride, bezogen auf den Glyceridanteil. Bei höheren Gasgeschwindigkeiten war, wie aus Abb. 36 b zu ersehen, der Gehalt an Di- und Triglyceriden im Kopfprodukt weiter vermindert, er lag unter 0,2 Gew%.

Möglicherweise ist das auf die großen Unterschiede in der Stoffaustauschgeschwindigkeit der Glyceride zurückzuführen. Mit zunehmender Gasgeschwindigkeit nimmt die Beladung mit Glyceriden ab. Die Beladung für das betreffende Glycerid, die sich einstellt, hängt von dem Verhältnis der Verdampfungsgeschwindigkeit der entsprechenden Molekülsorte zur Gasgeschwindigkeit ab. Die Beladung an Monoglycerid mit wachsender Gasgeschwindigkeit wird daher weniger stark abnehmen als die Beladung mit Diglycerid. So könnte der Befund, daß mit wachsender Gasgeschwindigkeit die Trennwirksamkeit der Kolonne zunimmt, plausibel gemacht werden.

Umwälzung des Sumpfinhaltes bis oberhalb Schuß II. Wurde der Sumpfinhalt bis oberhalb Schuß II umgepumpt, dienten lediglich 17 Böden als Rektifiziertteil. Der Anteil an Schwerflüchtigem in der Gasphase erhöhte sich auf Werte zwischen 1,5 - 6,0 Gew%, wobei wiederum eine Zunahme von Schwerflüchtigem bei abnehmen-



der Gasgeschwindigkeit zu beobachten war. Der Schleppmittelanteil lag bei Werten zwischen 13 - 15 Gew% und war praktisch unabhängig von der Gasgeschwindigkeit. Der Glyceridanteil des Kreisgases wurde bei diesen Versuchen in der Hilfskolonne auf 1/300 des Wertes in der Hauptkolonne vermindert.

In Abb. 37 a und b sind die Chromatogramme der entnommenen Proben wiedergegeben. Die gaschromatographische Analyse (Tabelle 23 im Anhang) ergab die Zusammensetzung des schwerflüchtigen Anteils im Kopfprodukt zu 75 - 80 Gew% Monoglycerid und 1 - 8 Gew% Diglycerid, bezogen auf den Glyceridanteil (Abb. 37 a), wobei der Anteil an Diglycerid wieder mit zunehmender Gasgeschwindigkeit abnahm. Im Sumpf der Hauptkolonne (Abb. 37 b) sind alle Komponenten in größeren Mengen vorhanden. Der Gehalt an Monoglycerid beträgt noch 65 Gew% Monoglycerid und 28 Gew% Diglycerid. Das Ausgangsprodukt beträgt dabei 65 Gew% Monoglycerid und 20 Gew% Diglycerid. Die Anreicherung des Diglyceridanteils im Sumpf ist eine Folge davon, daß durch häufige Probenahme des an Monoglycerid reichen Kopfproduktes eine größere Menge Monoglycerid abgezogen wurde.

Umwälzung des Sumpfinhaltes bis oberhalb Schuß III. Diente die gesamte Hauptkolonne als Sumpf, d. h. der Sumpfinhalt wurde bis oberhalb Schuß III umgepumpt, so lag der Anteil an Schwerflüchtigem in der Gasphase zwischen 2,0 und 6,5 Gew%. Er nahm auch hier mit abnehmender Gasgeschwindigkeit zu. Der Anteil des Schleppmittels in der gasförmigen Phase betrug 13 - 15 Gew%. Man erhielt für diese Fahrweise für Sumpf und Kopfprodukt folgende Chromatogramme (Abb. 38 a, b). Das Kopfprodukt unterscheidet sich nur geringfügig vom Sumpfprodukt. Im Sumpf der Hauptkolonne beträgt das Verhältnis von Mono- zu Diglycerid wie zuvor etwa 2,3:1.

Der Glyceridgehalt im Sumpf der Auswaschkolonne (Hilfskolonne) betrug bei diesen Versuchen 25 - 35 Gew%.

Die stationären Betriebsdaten der Kolonnen bei diesen Versuchen sind in Tabelle 24 im Anhang zusammengefaßt. In Abb. 39 ist der

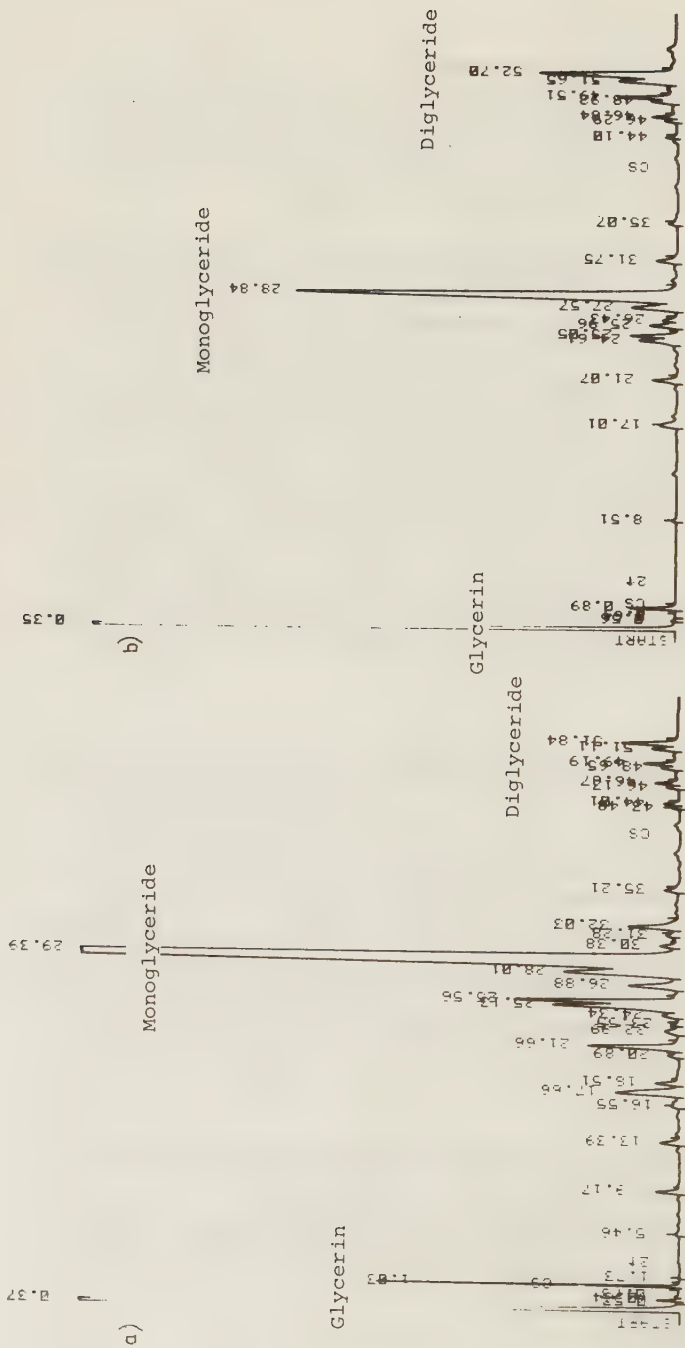


Abb. 37 Gaschromatographische Analysen von Sumpf- und Kopfprodukt der Hauptkolonne bei totalem Rücklauf und Umwälzen des Sumpfinhaltes bis oberhalb Schuß II
a) Kopfprodukt b) Sumpfprodukt

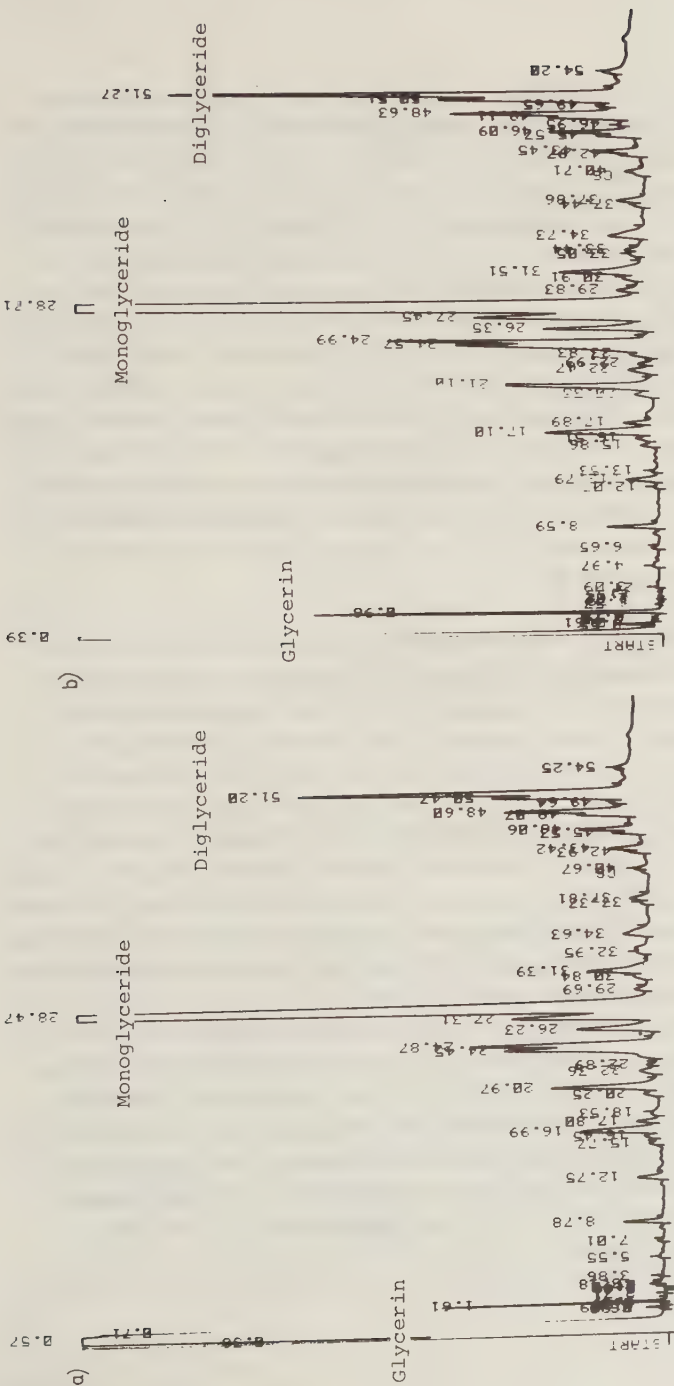


Abb. 38 Gaschromatographische Analysen von Sumpf- und Kopfprodukt der Hauptkolonne bei totalem Rücklauf und Umwälzen des Sumpfinhaltes bis oberhalb Schuß III

a) Kopfprodukt b) Sumpfprodukt

Strom des schwerflüchtigen Stoffes $G.y$ [kg/h] und des Schleppmittels $G.y'$ [kg/h] in der gasförmigen Phase in Abhängigkeit von der Kreisgasmenge G [kg/h] aufgetragen. Aus den Kurven wird ersichtlich, daß eine Änderung der Kreisgasmenge kaum einen Einfluß auf den Glyceridstrom hat. Der Schleppmittelstrom hingegen nimmt linear mit dem Gasstrom zu. Demnach war die Beladung des Gases mit Schleppmittel im wesentlichen unabhängig von der Gasgeschwindigkeit. Die Konzentration der Glyceride in der Gasphase nahm in erster Näherung linear mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit ab, so daß der Glyceridstrom konstant blieb. Somit brachte es unter den gegebenen Verhältnissen keinen Vorteil, den Kreisgasstrom zu vergrößern. Die etwa parallel zur Abszisse verlaufenden Kurven für den Glyceridstrom sind zu höheren Werten verschoben, je größer die Kontaktfläche zwischen gasförmiger und flüssiger Phase war, d. h. je mehr Schüsse in den Sumpfkreislauf einbezogen waren.

Die bei den obigen Versuchen in der Kolonne erhaltenen Konzentrationen an Schwerflüchtigem in der gasförmigen Phase sind in Tabelle 24 im Anhang zusammengefaßt und als äquivalente Monoglycerid-Partialdrücke angegeben. Zur Ermittlung des äquivalenten Monoglycerid-Partialdrucks wird von der Molkonzentration des Schwerflüchtigen in der Gasphase ausgegangen, wobei angenommen wird, daß das Schwerflüchtige aus Monoglycerid besteht und sich wie ein ideales Gas verhält. In der gasförmigen Phase wurden bei 130 bar und 80 °C Molkonzentrationen an Glyceriden erreicht, die äquivalenten Monoglycerid-Partialdrücken von 0,13 - 1,13 bar (100 - 850 Torr) entsprechen. Die höchste erreichte äquivalente Monoglycerid-Molkonzentration, die der eines Gases von 1,13 bar bei 80 °C entspricht, wurde bei einem Kreisgasstrom von 50 l/h und Einbeziehen von drei Kolonnenschüssen in den Sumpf erzielt; bei einem Kreisgasstrom von 110 l/h und Durchperlen des Gases durch den Blaseninhalt wurde in der Gasphase eine Konzentration an Glyceriden entsprechend einem äquivalenten Monoglycerid-Partialdruck von 0,13 bar bei 80 °C erhalten. Vergleichsweise beträgt der Dampfdruck des Glycerinmonooleats $2,7 \cdot 10^{-4}$ bar (0,2 Torr) bei 186 °C.

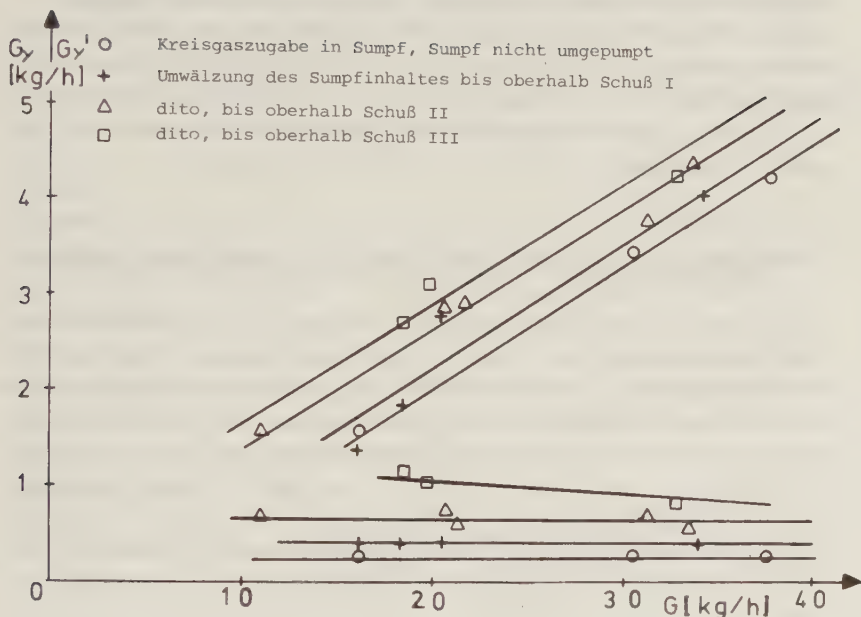


Abb. 39 Einfluß der Kreislaufgasmenge auf den Glyceridstrom und den Schleppmittelstrom

Weiterhin sind in Tabelle 24 die Materialflüsse des Glyceridgemisches angegeben. Der bei den Versuchen erreichte Materialfluß betrug bis zu $0,27 \text{ g mol m}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ oder $96 \text{ g Glycerid m}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ bei einem Bodenabstand von 60 mm. Der Materialfluß in einer Vakuumkolonne, die bei $5,3 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$ (4 mm Hg) arbeitet, ist bei einer Gasgeschwindigkeit von 1 m/sec, bezogen auf den freien Querschnitt, vergleichsweise $0,23 \text{ g mol m}^{-2} \text{ sec}^{-1}$. Die Gasgeschwindigkeit war bei den durchgeführten Versuchen sehr niedrig, bedingt durch die Konstruktion der Hauptkolonne. Sie lag bei etwa 0,7 cm/sec, bezogen auf den freien Kolonnenquerschnitt. Bei günstigerer konstruktiver Gestaltung der Blase der Hauptkolonne kann die Gasgeschwindigkeit im Rektifiziertteil mit Si-

cherheit auf 2,5 cm/sec erhöht werden. Bei dieser Gasgeschwindigkeit beträgt der Materialfluß an Glycerid in der Gasphase $350 \text{ g m}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ Glycerid. Dies würde einem Materialfluß in einer Vakuumkolonne entsprechen, die bei 15,0 Torr und einer Gasgeschwindigkeit von 1 m/sec arbeitet. Diese Angaben über den erreichbaren Materialfluß an Schwerflüchtigem beziehen sich auf einen Acetongehalt von etwa 13 Gew% in der Gasphase.

7.3 Ergebnisse der Stofftrennung bei kontinuierlicher Fahrweise

Die Ergebnisse bei totalem Rücklauf zeigen, daß in Hinsicht auf eine Anreicherung von Glycerid in der gasförmigen Phase und die Trennung von Mono- und Diglycerid gute Ergebnisse erzielt werden, wenn für ausreichenden Kontakt zwischen Gas und Flüssigkeit gesorgt wird. Das im Sumpf vorliegende Gemisch aus Glyceriden und Schleppmittel wurde daher bei allen weiteren Versuchen umgepumpt und der unterste Schuß der Hauptkolonne in den Sumpf einbezogen. Der Zulauf wurde oberhalb des mittleren Schusses zugegeben, so daß je 17 Böden als Verstärkungs- und Abtriebssäule wirksam waren.

Für die Versuche mit kontinuierlicher Fahrweise wurde eine Pumpe mit größerer Fördermenge (40 l/h) zum Umwälzen des Sumpfinhaltes verwendet. Aus Versuchen ergab sich, daß die größte Menge, die umgewälzt werden konnte, bei 20 l/h lag, wenn ein Fluten der Kolonne sicher vermieden werden sollte. Dieser Wert entspricht der maximalen Flüssigkeitsbelastung der verwendeten Böden. Bei den Gasdurchsätzen im Bereich von 70 - 125 l/h wurde bei maximaler Flüssigkeitsbelastung die Belastungsgrenze für den Gasdurchsatz der Böden nicht erreicht. Durch die Verdoppelung der Förderrate für das Umwälzen des Sumpfinhaltes - bei den Versuchen mit totalem Rücklauf betrug die Förderrate 11,2 l/h - erhielt man einen intensiveren Kontakt zwischen gasförmiger und flüssiger Phase und eine entsprechend erhöhte Beladung der gasförmigen Phase mit Glyceriden.

Die Versuche zur kontinuierlichen Trennung der Glyceride wurden

bei den gleichen Werten von Druck und Temperatur durchgeführt, wie die Versuche mit totalem Rücklauf. Die gemittelten Ergebnisse der verschiedenen Versuchsreihen sind in Tabelle 9 zusammengefaßt, die Einzelergebnisse sind in Tabelle 25 im Anhang wiedergegeben. Die Beladung der Gasphase mit Schwerflüchtigem schwankte

Tabelle 9

System Glyceridgemisch (1,2,3,4) - Aceton (5) - Kohlendioxid (6)
Zusammensetzung der gasförmigen Phase am Kopf der Hauptkolonne
bei der Rektifikation mit Umwälzung des Sumpfes und kontinuierlicher Fahrweise

Druck Sumpftemperatur		gasförmige Phase			Kreisgasmenge
P	t	$\Sigma Y_{1,2,3,4}$	Y_5	Y_6	G
bar	°C	Gewichtsanteile			l/h
135	83	0,0033	0,0640	0,9327	72
135	80	0,0074	0,0759	0,9167	72
136	82	0,0070	0,0809	0,9122	67
135	80	0,0074	0,0833	0,9093	80
135	80	0,0049	0,0897	0,9054	95
135	80	0,0279	0,1196	0,8525	74
130	85	0,0126	0,1274	0,8600	95
135	85	0,0155	0,1284	0,8561	116
130	80	0,0124	0,1286	0,8590	124
135	85	0,0243	0,1490	0,8267	115
138	85	0,0320	0,1623	0,8057	95

zwischen 0,3 und 3,2 Gew%, die Beladung mit Lösungsmitteln von 6 bis 16 Gew%. Der Schleppmittelanteil wurde im Verlaufe der Versuche variiert. Dabei wurde beobachtet, daß die Beladung der Gasphase mit Schwerflüchtigem abhängig von der Gasgeschwindigkeit und dem Schleppmittelanteil war. Mit abnehmender Gasgeschwindigkeit und zunehmendem Schleppmittelanteil nimmt die Beladung zu. Die höchste Beladung der Gasphase mit Schwerflüchtigem wurde bei

einer Gasmenge von 95 l/h und einem Schleppmittelanteil von 16,2 Gew% erhalten. Die Verminderung des Gehaltes an Schwerflüchtigem in der Hilfskolonne hängt von der Gasgeschwindigkeit und dem Schleppmittelgehalt des Gases ab. Bei einem Acetongehalt von etwa 15 Gew% und einer Gasgeschwindigkeit von etwa 115 l/h wurde die Beladung des Kreisgases auf 1/50 der Beladung in der Hauptkolonne vermindert. Bei einer Gasgeschwindigkeit von 74 l/h und einer Acetonkonzentration von etwa 12 Gew% nahm die Beladung des Kreisgases mit Schwerflüchtigem auf etwa 1/500 des Ausgangswertes ab.

In der gasförmigen Phase wurden bei 135 bar und 80 °C Konzentrationen an Glyceriden erreicht, die einem äquivalenten Monoglycerid-Partialdruck von 0,57 bar (430 Torr) entsprechen, wie der Zusammenstellung der Meßdaten in Tabelle 26 im Anhang entnommen werden kann. Der bei kontinuierlicher Betriebsweise erreichte Materialfluß an Glyceriden betrug bis zu $81 \text{ g m}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ bei einem Bodenabstand von 60 mm. Bei den gegebenen Kolonnenabmessungen wurden bei einem Rücklaufverhältnis von 1,0, bezogen auf den Glyceridstrom, und bei einer Gasgeschwindigkeit von 0,8 cm/sec und einem Acetongehalt von 16,4 Gew% eine Zulauftrate von 1,1 kg/h und eine Rate für das Kopfprodukt von 0,50 kg/h Glycerid erreicht.

Die kontinuierliche Rektifikation wurde bei der relativ niedrigen Gasgeschwindigkeit von 0,5 - 1,0 cm/sec, bezogen auf den freien Kolonnenquerschnitt, durchgeführt. Unter den gegebenen Bedingungen blieb der Glyceridstrom mit wachsender Gasgeschwindigkeit unverändert, wie weiter oben ausgeführt. Der Glyceridstrom wurde bei konstanter Kontaktfläche mit zunehmendem Schleppmittelgehalt zu höheren Werten verschoben, wie den Betriebsdaten (Tabelle 26 im Anhang) entnommen werden kann und in Abb. 40 dargestellt ist. Der Schleppmittelanteil nimmt linear mit dem Gasstrom zu. Demnach war die Beladung des Gases mit Schleppmittel im wesentlichen unabhängig von der Gasgeschwindigkeit. Es hätte deshalb keinen Vorteil gehabt, die Gasgeschwindigkeit zu erhöhen. Es konnte aber gezeigt werden, daß nach der Beseitigung der Mängel am Aufbau des Sumpfes eine Er-

höhung des Glyceridstromes etwa um den Faktor 2,5 möglich ist.

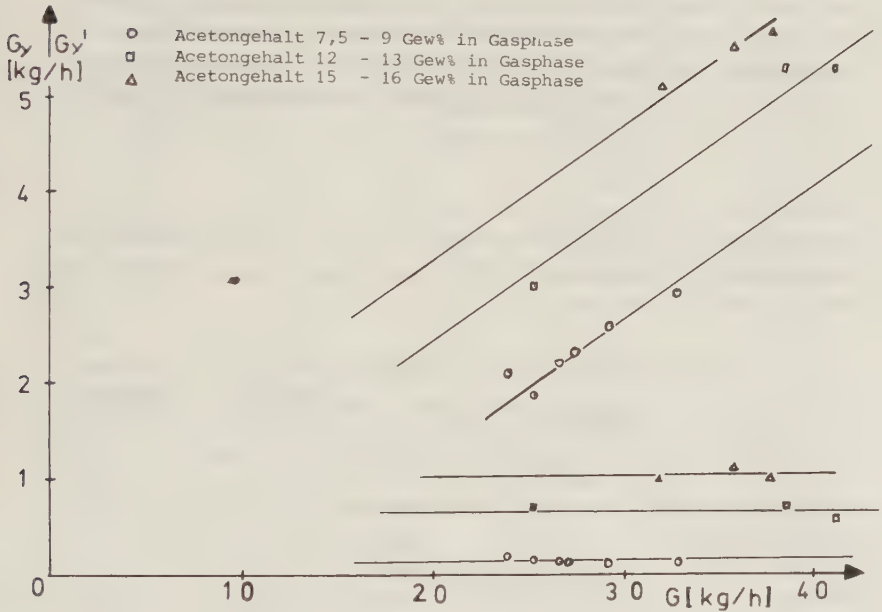


Abb. 40 Einfluß der Kreislaufmenge auf den Glyceridstrom und den Schleppmittelstrom

Die gaschromatographische Analyse der Produkte zeigte, daß die Trennung von Mono- und Diglycerid außer vom Rücklaufverhältnis auch vom Schleppmittelanteil in der Gasphase abhängt. Der Einfluß der Schleppmittelkonzentration auf die Trennung von Mono- und Diglycerid wurde bereits anhand der Phasengleichgewichte diskutiert. Die Trennfaktoren bei verschiedenen Acetongehalten sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die Ergebnisse der chromatographischen Analyse der in der Kolonne bei kontinuierlicher Fahrweise und verschiedenen Rücklaufverhältnissen erhaltenen Pro-

dukte nach Abzug von CO_2 und Aceton sind in Tabelle 10 zusammengefaßt und in Tabelle 27 im Anhang in Gew% wiedergegeben. In Abb. 41 sind Chromatogramme von Zulaufgemisch, Kopfprodukt und Sumpfprodukt wiedergegeben. Bei einem Schleppmittelgehalt der Gasphase von 13 Gew% beträgt der Anteil an Monoglycerid im Kopfprodukt bei einem Rücklaufverhältnis von 1,5, bezogen auf den Glyceridstrom, 80 Gew%, der Anteil an Diglycerid 5 Gew%.

Tabelle 10

Zusammensetzung des Glyceridanteils im Zulauf und Produkten in Abhängigkeit vom Rücklaufverhältnis und Schleppmittelanteil bei kontinuierlicher Fahrweise

	Glycerin Monoglycerid Diglycerid			Rück- laufver- hältnis	Schleppmit- telanteil in Gasphase
	Gew%				Gew%
Zulauf	14,2	60,7	25,1		
Sumpf- produkt	2,8	35,9	61,3		
Kopf- produkt	18,3	81,6	0,1	∞	6,4
	11,6	78,7	9,7	1,0	7,6
	18,1	73,0	8,9	1,0	8,1
	15,6	81,5	2,9	2,0	8,3
	12,8	79,0	8,2	1,0	9,0
	12,1	85,1	2,8	2,5	12,8
	14,7	80,6	4,7	1,5	12,9
	12,0	80,0	8,0	3,0	14,9
	12,4	75,7	11,9	2,0	16,2

Bei einem Rücklaufverhältnis von 2,5 und einem Schleppmittelgehalt der Gasphase von 13 % waren im Kopfprodukt 2,5 Gew% Diglycerid und 85 Gew% Monoglycerid vorhanden. Bei einem Rücklaufverhältnis von 3,0 und einem Schleppmittelanteil in der Gasphase von 15 % betrug der Gehalt an Monoglycerid im Kopfprodukt 80 Gew% und an Diglycerid 8 % bezogen auf den Glycerid-

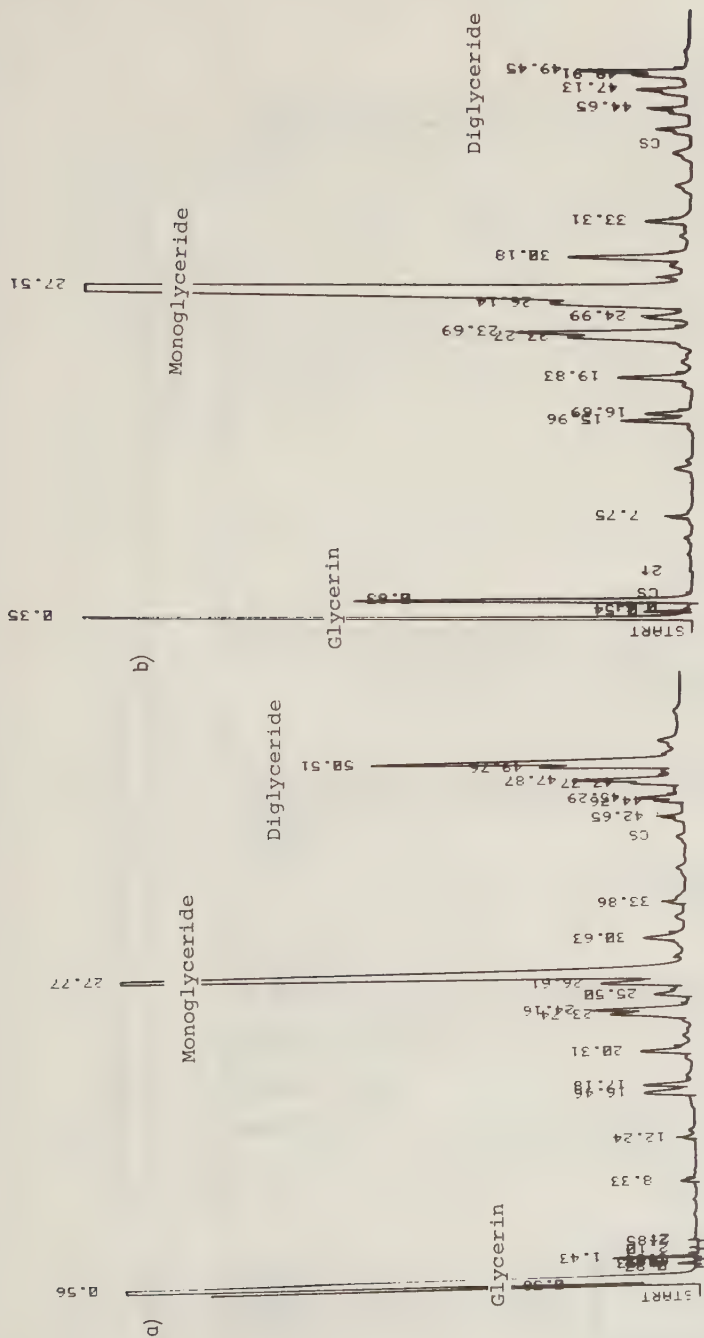


Abb. 41 Gaschromatographische Analysen von Zulaufgemisch sowie Sumpf- und Kopfprodukt bei kontinuierlicher Fahrweise und Umpumpen des Sumpfinhaltes bis oberhalb Schuß I

a) Zulauf b) Kopfprodukt bei einem Rücklaufverhältnis von 2,5 und einem Schleppmittelgehalt der Gasphase von 13 Gew%

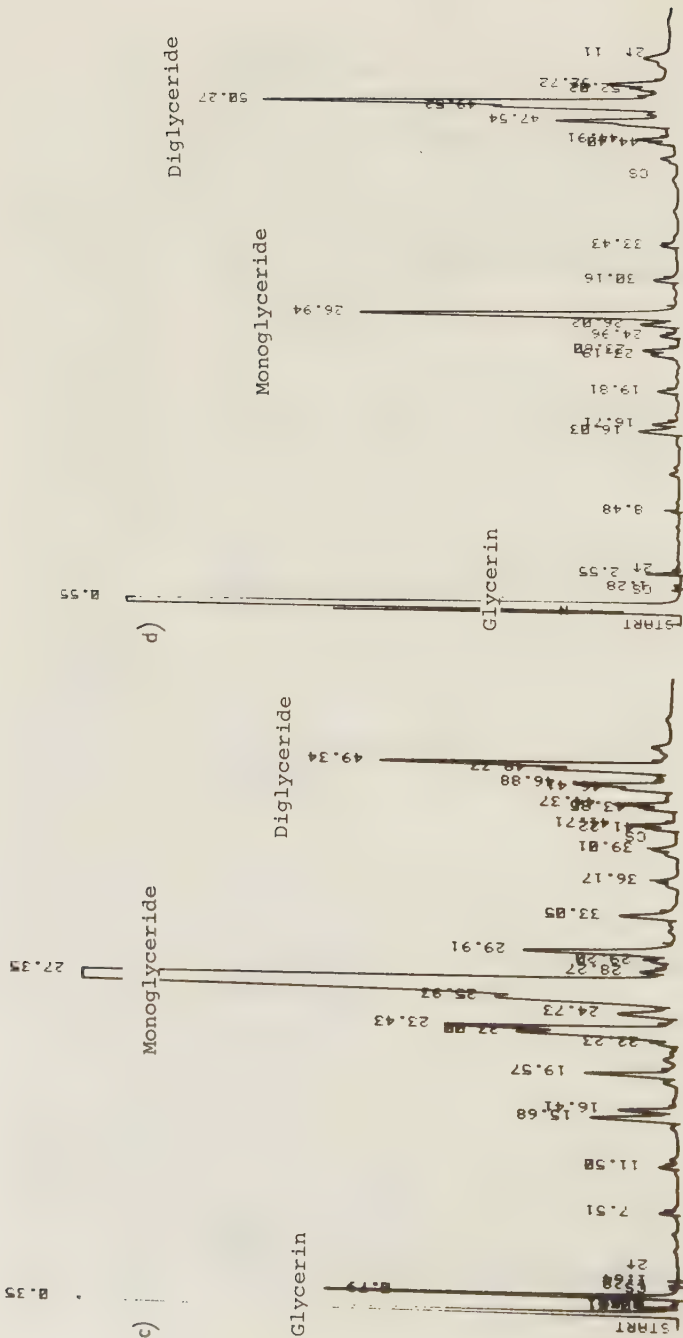
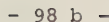


Abb. 41 c) Kopfprodukt bei einem Rücklaufverhältnis von 3,0 und einem Schleppmittelgehalt der Gasphase von 15 Gew% d) Sumpfprodukt



- 99 -

strom.

Aus den Chromatogrammen des Sumpfproduktes ist eine Verminderung des Monoglyceridgehaltes im Sumpf der Hauptkolonne zu ersehen. Da eine große Menge Sumpfprodukt (~ 20 l) vorgelegt war, welche umgewälzt wurde, mußten beträchtliche Mengen Kopfprodukt abgezogen werden, bis eine größere Verminderung des Monoglycerids im Sumpf eintrat. Im Laufe der verschiedenen Versuchsreihen fiel der Monoglyceridanteil im Sumpf der Hauptkolonne von 60 Gew% auf 35 Gew% bezogen auf den Glyceridgehalt ab. Gleichzeitig stieg der Gehalt an Diglyceriden von 25 Gew% auf 61 Gew% an.

7.4 Ermittlung des mittleren Verstärkungsverhältnisses für die Bodenkolonne

Bei der Auftrennung des Glyceridgemisches handelte es sich um die Trennung zwischen den Schlüsselkomponenten Monoglycerid und Diglycerid. Es wurde nun versucht, eine Aussage über die Trennwirksamkeit der Kolonne in der Weise zu gewinnen, daß die Verteilung zwischen den Schlüsselkomponenten in einem Mc Cabe-Thiele-Diagramm aufgetragen wurde. Nach den in Tabelle 13 und 19 angegebenen Gleichgewichtsdaten wurde das quasibinäre Verteilungsdiagramm (Abb. 42) aufgestellt. Mit Hilfe dieses Verteilungsdiagrammes nach Mc Cabe-Thiele ist es möglich, die theoretische Bodenzahl graphisch zu ermitteln. Durch Vergleich mit der tatsächlich vorhandenen Bodenzahl kann eine Aussage über das mittlere Bodenverstärkungsverhältnis gewonnen werden.

Eine Schwierigkeit bei der Aufstellung des Verteilungsdiagrammes liegt in der Vielzahl von Variablen wie Zusammensetzung der flüssigen Phase, Druck, Temperatur, Lösungsmittelanteil. In dem vorliegenden Fall der quasibinären Betrachtung der Trennung von Mono- und Diglycerid interessiert die Verteilungskurve bei konstantem Druck, konstanter Temperatur und konstantem Lösungsmittelverhältnis.

Da bei den Phasengleichgewichtsmessungen nur von dem vorhande-

nen Glyceridgemisch ausgegangen werden konnte, lag nur ein Punkt der Verteilungskurve vor. Mit Hilfe dieses Meßpunktes wurde die Verteilungskurve unter der Annahme ermittelt, daß sich das quasibinäre Gemisch Monoglycerid - Diglycerid ideal verhält. Diese Annahme erscheint für die vorgenommene Näherungsrechnung zulässig, da Müller und Stage⁵⁰⁾ bei der Untersuchung der Flüssig-Dampfgleichgewichte in Gemischen höherer Fettsäuren feststellten, daß innerhalb der Streuung der Meßpunkte keine Abweichung vom idealen Verhalten festzustellen war.

Für zwei verschiedene Schleppmittelgehalte, die auch bei den Kolonnenversuchen angewendet wurden, wurden Verteilungskurven aufgestellt. Dazu dienten die Meßpunkte 4 und 5 der Tabelle 3 und 19 bei 69,6 °C und 132,5 bar und einem Gehalt von 9,6 Gew% bzw. 11,1 Gew% Aceton in der flüssigen Phase.

Bei diesen Bedingungen wird noch ein brauchbarer Verteilungskoeffizient erhalten. Die entsprechenden Phasengleichgewichte sind in Tabelle 11 wiedergegeben. Aus diesen Werten für die Zusammensetzung wurde der quasi-Partialdruck von Mono- und Diglycerid in der Gasphase nach der Gleichung

$$P_i = y_i P_{\text{ges}} \quad (26)$$

ermittelt, wobei P_{ges} den Gesamtdruck darstellt. Die Werte für den so erhaltenen Partialdruck sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Für das quasibinäre System Monoglycerid (3) - Diglycerid (2) wird unter Fortlassung der übrigen Bestandteile das folgende in Tabelle 13 angegebene Phasengleichgewicht erhalten.

Bei der Ermittlung der Verteilungskurve des quasibinären Systems Monoglycerid - Diglycerid wurde von der Gleichung

$$y_i P^+ = x_i P_i^{0+} \quad (27)$$

ausgegangen. Darin bedeutet P^+ die Summe der Partialdrücke der beiden Glyceride in der gasförmigen Phase ermittelt aus

$$P^+ = \sum P_i \text{ Glyceride} \quad (28)$$

Tabelle 11: Phasengleichgewichte im System Triglyceride (1) - Diglyceride (2) - Monoglyceride (3) -
- Glycerin (4) - Aceton (5) - Kohlendioxid (6) bei 132,5 bar und 69,6 °C

N.r.	flüssige Phase						gasförmige Phase					
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	y_1	y_2	y_3	y_4	y_5	y_6
Gewichtsanteile												
4	0,015	0,046	0,23	0,22	0,096	0,393	0,00012	0,00086	0,0138	0,0282	0,1237	0,8332
5	0,014	0,041	0,206	0,197	0,111	0,431	0,0007	0,0053	0,0383	0,0447	0,1483	0,7627
Molanteile												
4	0,0012	0,0054	0,047	0,175	0,121	0,6504	$6,3 \cdot 10^{-6}$	0,000065	0,00181	0,0143	0,0996	0,8842
5	0,0011	0,0045	0,0399	0,148	0,132	0,6745	0,00004	0,00042	0,0053	0,0237	0,125	0,8503

Tabelle 12

Partialdruck von Monoglycerid (3) und Diglycerid (2)

Nr.	y_2	P_2	y_3	P_3
	Molanteil	bar	Molanteil	bar
4	$6,5 \cdot 10^{-5}$	0,0086	$1,81 \cdot 10^{-3}$	0,24
5	$4,2 \cdot 10^{-4}$	0,0556	$5,3 \cdot 10^{-3}$	0,702

Tabelle 13

Anteil von Monoglycerid (3) und Diglycerid (2) im quasibinären System

Nr.	Flüssige Phase		Gasförmige Phase	
	x_2	x_3	y_2	y_3
	Molanteile			
4	0,102	0,898	0,035	0,965
5	0,102	0,898	0,074	0,926

Die Partialdrücke P_i werden für den gemessenen experimentellen Punkt als Quasi-Partialdrücke der Tabelle 12 entnommen. Der Dampfdruck P_i^{0+} wird durch Einsetzen der gemessenen Werte für x_i und y_i ermittelt. Er stellt den Pseudo-Dampfdruck der reinen Glyceride dar. Der hypothetische Gesamtdruck P^+ wird aus der Zusammensetzung der jeweiligen quasibinären Phase gemäß der Beziehung

$$P^+ = \sum P_i^{0+} \cdot x_i \quad (29)$$

erhalten.

Aus den Gleichungen (27) und (28) erhält man somit die Zusammen-

setzung der koexistierenden Phasen. In Tabelle 14 sind für 69,6 °C und 132,5 bar und einem Acetongehalt von 9,6 Gew% in der flüssigen Phase, die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen, die auf diese Weise erhalten wurden, zusammengestellt.

Tabelle 14

Zusammensetzung der koexistierenden Phasen und Gesamtdruck im hypothetischen System Monoglycerid (3) - Diglycerid (2) bei 69,6 °C und 132,5 bar (Acetongehalt in der flüssigen Phase 9,6 Gew%)

x_2	x_3	P^+	y_2	y_3
Molanteil		bar	Molanteil	
0	1,0	0,267	0	1,0
0,1	0,9	0,249	0,035	0,965
0,3	0,7	0,213	0,123	0,877
0,5	0,5	0,176	0,242	0,758
0,7	0,3	0,140	0,428	0,572
0,9	0,1	0,104	0,743	0,257
1,0	0	0,086	1,0	0

Das erhaltene Phasengleichgewicht ist in Abb. 42 a und b in einem Verteilungsdiagramm graphisch dargestellt, wobei auf der Abszisse der Anteil von Monoglycerid in der flüssigen Phase und auf der Ordinate der Anteil von Monoglycerid in der gasförmigen Phase aufgetragen ist.

In Tabelle 15 sind für gleiche Werte von Druck und Temperatur, aber einem Acetongehalt von 11,1 Gew% in der flüssigen Phase, die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen, die auf diese Weise erhalten wurden, zusammengestellt.

In Abb. 42 c und d ist das Verteilungsdiagramm mit den in Tabelle 15 angegebenen Werten graphisch dargestellt. Auf der Abszisse ist der Anteil von Monoglycerid in der flüssigen Phase,

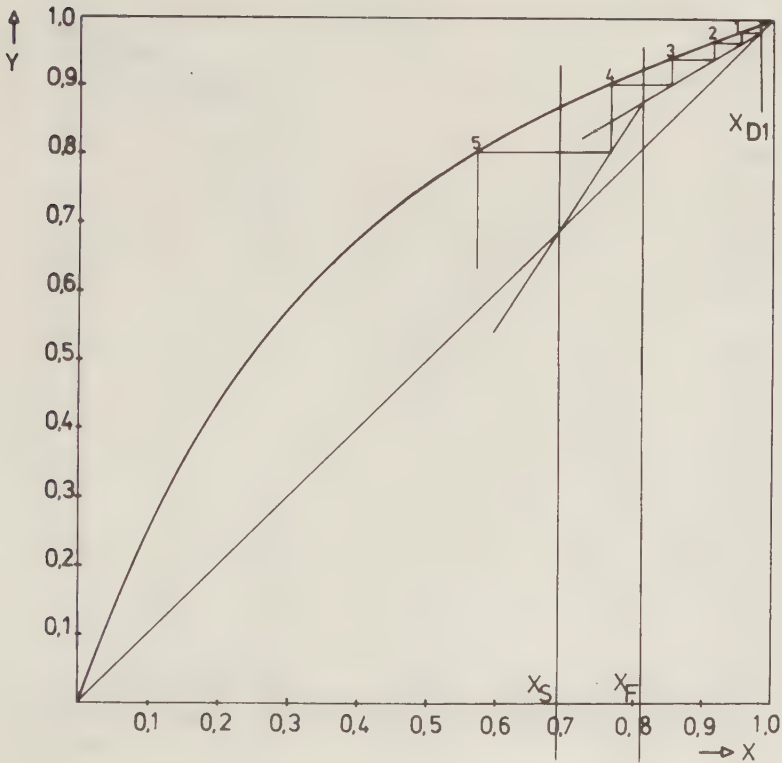


Abb. 42 a Verteilungsdiagramm im quasibinären System
Monoglycerid - Diglycerid

auf der Ordinate der Anteil von Monoglycerid in der gasförmigen Phase aufgetragen.

In die Verteilungsdiagramme Abb. 42 a bis d sind die Werte für Zulaufgemisch, Sumpf- und Kopfprodukt sowie die Arbeitsgeraden für die entsprechenden Rücklaufverhältnisse eingetragen. In Tabelle 16 sind die Ergebnisse von vier Destillationsversuchen wiedergegeben, von denen zwei bei einem Acetongehalt von 9,6 Gew% und zwei bei einem Acetongehalt von 11,1 Gew% in der flüs-

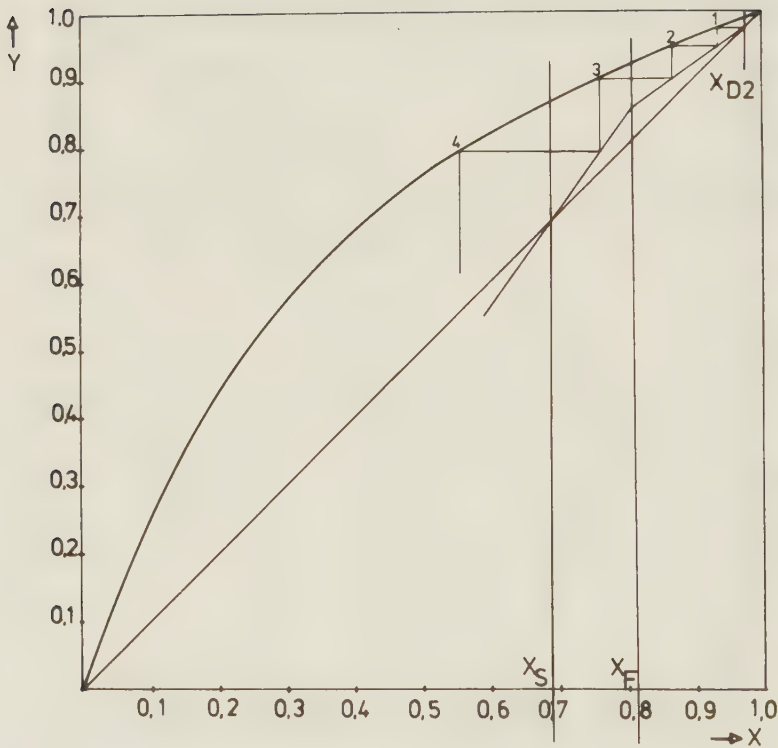


Abb. 42 b Verteilungsdiagramm im quasibinären System
Monoglycerid - Diglycerid

sigen Phase durchgeführt wurden. Neben der Zusammensetzung der jeweils erhaltenen Produkte sind der Trennfaktor, das Rücklaufverhältnis, die theoretische Bodenzahl sowie das Verstärkungsverhältnis aufgeführt. Außerdem sind auch die Werte für die kleinste Anzahl an theoretischen Trennstufen $n_{th \min}$ nach Fenske⁵¹⁾

$$n_{th \min} = \log \frac{x_{D3} \cdot x_{B2}}{x_{D2} \cdot x_{B3}} \cdot \frac{1}{\log \alpha} \quad (30)$$

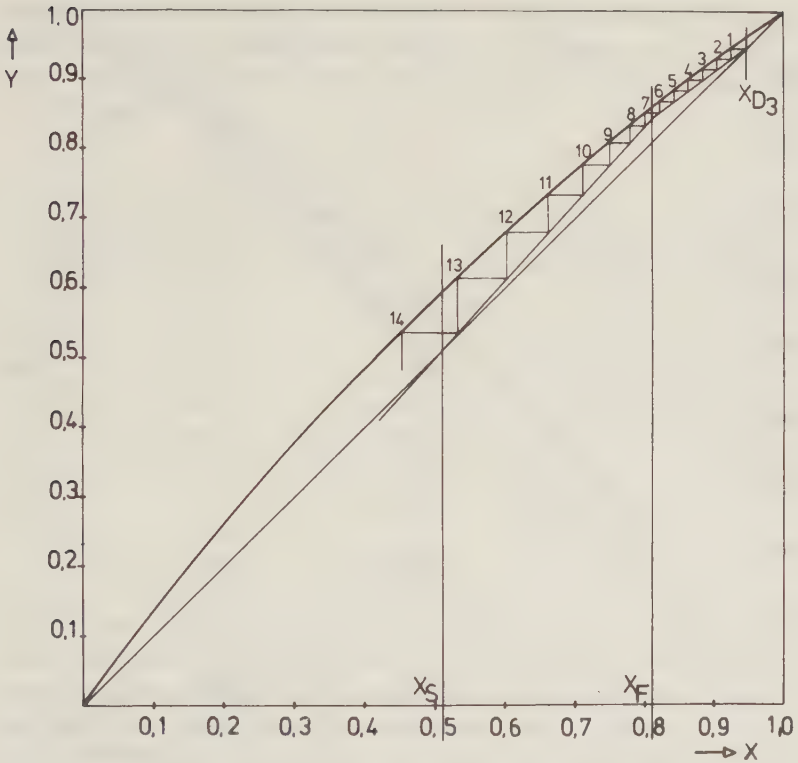


Abb. 42 c Verteilungsdiagramm im quasibinären System
Monoglycerid - Diglycerid

wobei x_D = Molanteil im Kopfprodukt
 x_B = Molanteil im Sumpfprodukt

sowie das Mindestrücklaufverhältnis $v_{\min}$ nach Underwood⁵²⁾ aufgeführt.

$$v_{\min} = \frac{1}{\alpha - 1} \left(\frac{x_D}{x_F} - \alpha \cdot \frac{1 - x_D}{1 - x_F} \right) \quad (31)$$

mit x_F = Molanteil im Zulauf.

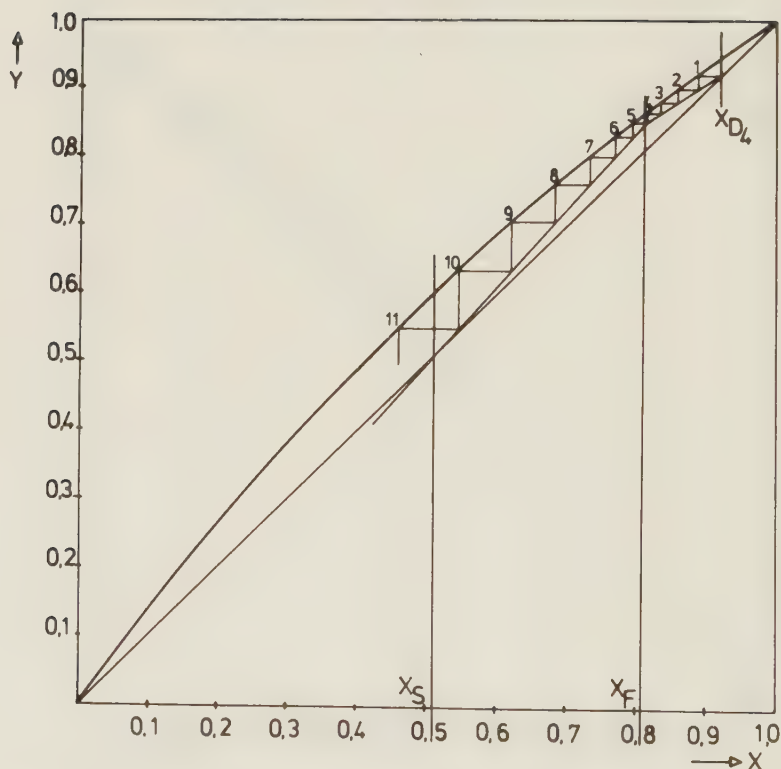


Abb. 42 d Verteilungsdiagramm im quasibinären System
Monoglycerid - Diglycerid

Aus Tabelle 16 wird der Zusammenhang zwischen dem Schleppmittelanteil, dem Rücklaufverhältnis und der erforderlichen Bodenzahl deutlich. Bei geringem Schleppmittelanteil ist der Trennfaktor größer als bei höherem Schleppmittelanteil. Zunehmendes Rücklaufverhältnis bewirkt eine höhere Endreinheit des Monoglycerids. Aus der Stufenzahlkonstruktion in den Verteilungsdiagrammen (Abb. 42a-d) geht hervor, daß man in der vorhandenen Kolonne, in welcher 17 Böden als Verstärkungsteil und 17 Böden als Abtriebsteil vorhanden sind, Verstärkungsverhältnisse erhält, die im Verstärkungsteil zwischen 0,15 und 0,35 und im Abtriebs-

Tabelle 15

Zusammensetzung der koexistierenden Phasen und Gesamtdruck im hypothetischen System Monoglycerid (3) - Diglycerid (2) bei 69,6 °C und 132,5 bar (Acetongehalt in der flüssigen Phase 11,1 Gew%)

x_2	x_3	p^+	y_2	y_3
Molanteil		bar	Molanteil	
0	1,0	0,78	0	1,0
0,1	0,9	0,7576	0,074	0,926
0,3	0,7	0,7128	0,234	0,766
0,5	0,5	0,668	0,416	0,584
0,7	0,3	0,6232	0,625	0,375
0,9	0,1	0,5784	0,865	0,135
1,0	0	0,556	1,0	0

teil zwischen 0,36 und 0,4 liegen.

In der Versuchsreihe a und b wurde der Destillationsversuch nicht so lange durchgeführt wie im Fall c und d. Infolgedessen war auch die Ausschleusung der Anfangsfüllung aus dem Sumpf der Kolonne noch nicht so weit fortgeschritten. In diesem Fall können nur die Werte aus dem Verstärkungsteil ausgewertet werden.

Tabelle 16

Produktzusammensetzung des pseudobinären Systems Diglycerid (x_2) - Monoglycerid (x_3) theoretische Bodenzahl n_{th} , Rücklaufverhältnis v und Verstärkungsverhältnis s bei den Kolonnenversuchen. Die Versuche a und b beziehen sich auf den Acetongehalt 9,6 Gew% in der flüssigen Phase; die Versuche c und d auf den Acetongehalt 11,1 Gew% in der flüssigen Phase

	x_2	x_3	α	v_{min}	$\frac{R}{v-p}$	n_{th}	$min n_{thv}$	n_{thA}	s_v	s_A
Molanteile										
Zulauf x_F	0,19	0,81								
Sumpf- produkt x_B	a)	0,32	0,68							
	b)									
	c)	0,49	0,51							
	d)									
Kopf- produkt x_D	a)	0,019	0,981	3,13	0,42	2,5	3,42	3,5	1,0	0,20
	b)	0,032	0,968	3,13	0,37	1,5	2,34	2,6	1,0	0,15
	c)	0,055	0,945	1,42	1,80	3,0	8,0	6,5	6,8	0,38
	d)	0,083	0,917	1,42	1,22	2,0	6,74	4,2	6,2	0,25
										0,40
										0,36

8 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse haben gezeigt, daß die Trennung eines Glyceridgemisches mit Hilfe komprimierter Gase möglich ist. Bei den Destillationsversuchen mit totalem Rücklauf ergab sich, daß die Beladung der gasförmigen Phase mit schwerflüchtigem Stoff von der Verweilzeit im Sumpf der Hauptkolonne abhängt. Durch Umpumpen des Sumpfinhaltes unter Zuhilfenahme der Kolonnenschüsse konnte einerseits die Verweilzeit der gasförmigen Phase im Sumpf und andererseits die Kontaktfläche zwischen Sumpfinhalt und Gas erhöht werden. Auf diese Weise gelang es, die Beladung des Kreislaufgases im Sumpf bis auf etwa 70 % des Gleichgewichtswertes zu bringen. Wurde das Kreislaufgas durch den Sumpf aufgegeben und dieser nicht umgepumpt, war die Beladung mit Schwerflüchtigem gering. Die Trennung zwischen Mono- und Diglycerid wurde mit zunehmender Beladung der Gasphase für eine bestimmte Kontaktfläche zwischen Sumpfinhalt und Gas schlechter.

Der Einfluß der Verweilzeit und der Kontaktfläche auf die Beladung der Gasphase mit Schwerflüchtigem ist in Abb. 43 dargestellt. In Abb. 43 a ist die Beladung über der Verweilzeit für konstante Kontaktflächen zwischen Sumpfinhalt und Gas aufgetragen. Für eine konstante Kontaktfläche nimmt die Beladung mit zunehmender Verweilzeit zu. In Abb. 43 b ist die Beladung über der Kontaktfläche bei konstanter Verweilzeit aufgetragen. Die Beladung nimmt bei gleicher Verweilzeit mit zunehmender Kontaktfläche zwischen Sumpfinhalt und Gas zu. In der Hilfskolonne gelang die Verminderung des Schwerflüchtigen aus dem Kreislaufgas auf 1/100 bis 1/500 der Beladung am Kopf der Hauptkolonne.

Der Einfluß der Verweilzeit auf die Beladung der Gasphase mit Schwerflüchtigem führt zu der Überlegung, den Sumpf der Hauptkolonne neu zu gestalten. Danach sollte der Sumpf mit einer Anzahl von Böden ausgerüstet werden und der Sumpfinhalt im Gegenstrom zum Gaskreislauf umgepumpt werden. So kann ein intensiver Kontakt zwischen Sumpfinhalt und Kreislaufgas bei

verlängerter Verweilzeit erreicht werden (Abb. 44). Der Sumpfinhalt wird unten entnommen und mittels einer Pumpe durch einen Wärmetauscher in den oberen Teil des Sumpfes zurückgeführt.

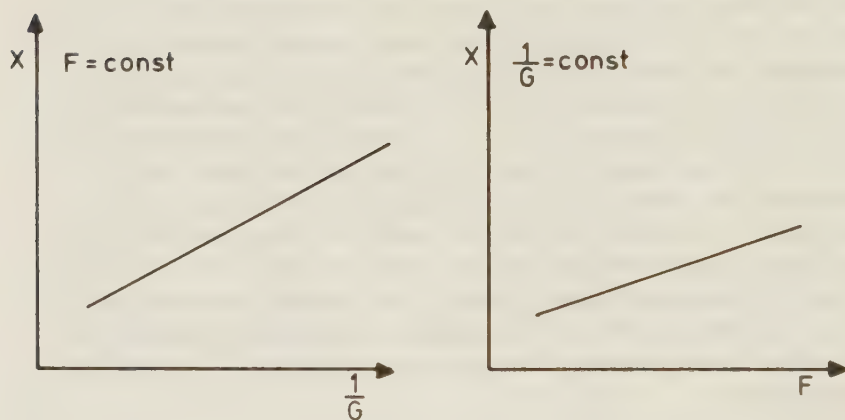


Abb. 43 Abhängigkeit der Beladung von der Verweilzeit und der Kontaktfläche

Bei allen Versuchen mit kontinuierlicher Fahrweise wurde das im Sumpf vorliegende Gemisch aus Glyceriden und Schleppmittel umgepumpt, wobei der unterste Schuß der Kolonne in den Sumpf einbezogen wurde. Der Zulauf erfolgte oberhalb des mittleren Schusses, so daß je 17 Böden als Verstärkungs- und Abtriebskolonne wirksam waren. Die Beladung der Gasphase mit Schwerflüchtigem ist außer von der Gasgeschwindigkeit vom Schleppmittelanteil abhängig. Im untersuchten Bereich nimmt die Beladung mit zunehmendem Schleppmittelanteil zu. Die erzielte Verminderung der Beladung des Kreislaufgases mit Schwerflüchtigem in der Hilfskolonne hängt von der Gasgeschwindigkeit und dem Schleppmittelgehalt des Gases ab. Bei hohem Schleppmittelanteil und hoher Gasgeschwindigkeit war die Beladungsverminderung auf 1/50 der Beladung der Hauptkolonne verhältnis-

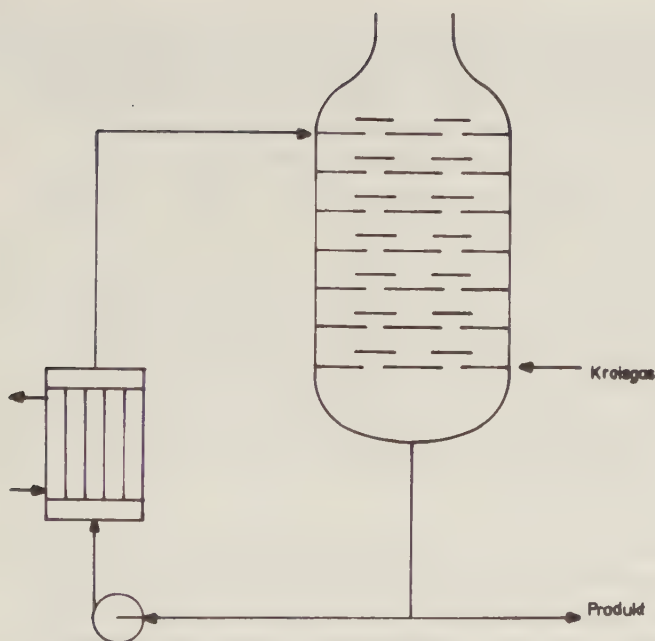


Abb. 44 Gestaltung des Sumpfes der Hauptkolonne zur Verbesserung des Kontaktes zwischen den Phasen

mäßig schlecht. Bei mittleren Gasgeschwindigkeiten und mittleren Schleppmittelkonzentrationen war eine Beladungsverminderung des Kreisgases auf etwa $1/500$ der Beladung der Hauptkolonne möglich.

Die Trennung zwischen Mono- und Diglycerid ist abhängig vom Schleppmittelanteil und vom Rücklaufverhältnis. Bei den betrachteten Verhältnissen wurde ein Kopfprodukt mit 3 Gew% Diglycerid bei einer mittleren Schleppmittelkonzentration von etwa 12 Gew% in der Gasphase und einem Rücklaufverhältnis von 2,5 erzielt. Die Trennung wird mit zunehmendem Schleppmittelgehalt und abnehmendem Rücklaufverhältnis schlechter.

Es wurde versucht, die theoretische Stufenzahl mit Hilfe des Verteilungsdiagrammes für das pseudobinäre System der Schlüsselkomponenten Mono- und Diglycerid zu ermitteln. Aus dem Vergleich der erhaltenen theoretischen Stufenzahl mit den experimentellen Ergebnissen wurden Verstärkungsverhältnisse zwischen 0,15 - 0,35 im Verstärkungsteil und etwa 0,4 im Abtriebsteil erhalten. Diese Werte sind im Vergleich zu den Verstärkungsverhältnissen, die im allgemeinen bei der Rektifikation gefunden werden, gering. Sie sind aber wesentlich größer als die bei der Extraktion in der Praxis beobachteten Werte. Im Prinzip könnte der untersuchte Prozeß als Extraktionsprozeß aufgefaßt werden, wobei das komprimierte Gas als Extraktionsmittel dient. Das relativ hohe Verstärkungsverhältnis dürfte eher dahingehend zu interpretieren sein, daß das untersuchte Trennverfahren der Rektifikation näher steht als der Extraktion.

Das beschriebene Verfahren der extraktiven Destillation gestattet die Trennung von Stoffen mit geringem Dampfdruck bei relativ niedrigen Temperaturen und stellt nicht nur eine Alternative zur Vakuum- bzw. zur Molekulardestillation dar, sondern erweitert die Möglichkeiten zur Stofftrennung schwerflüchtiger Substanzen auch auf Gemische, die Azeotrope bilden oder Komponenten mit praktisch gleichen Dampfdrücken enthalten, weil der Zusatz eines Schleppmittels zur Veränderung der relativen Flüchtigkeit möglich ist. Es ist auch denkbar, ein Stoffgemisch als Schleppmittel zu verwenden, wobei die eine Komponente des Gemisches die Aufgabe der Erhöhung des Trennfaktors, die andere Komponente die Aufgabe des Auswaschens der schwerflüchtigen Stoffe aus dem Kreislaufgas übernehmen.

Es können solche Konzentrationen an schwerflüchtigen Stoffen in der Gasphase bei relativ niederen Temperaturen erreicht werden, daß die Raumzeitausbeute im Vergleich zu der von Anlagen, die bei hohem Vakuum arbeiten, merklich erhöht ist. Das Verfahren erscheint besonders für temperaturempfindliche Stoffe attraktiv, da man bei Temperaturen arbeiten kann, die weit unter denen der Destillation liegen. Ferner sei darauf hingewiesen, daß sich mit der beschriebenen Methode besonders oxi-

ditionsempfindliche Stoffe mit Vorteil behandeln lassen, da unter den hohen Drücken keine Gefahr besteht, daß Luftsauerstoff in die Apparatur gelangt.

9 Fehlerbetrachtung

Bei der Untersuchung der Phasengleichgewichte sind die quantitativen Ergebnisse mit zufälligen und systematischen Fehlern behaftet, die von der Bestimmung der Zustandsgrößen Druck, Temperatur und Zusammensetzung sowie von Abweichungen vom Gleichgewichtszustand herrühren.

Ein konstanter Systemdruck über längere Zeit wird als Kriterium für das eingestellte Gleichgewicht angesehen. Die Druckmessung besitzt eine Unsicherheit von $\pm 0,5$ bar. Die Bestimmung der Temperatur wird auf $\pm 0,5$ °C als verlässlich angenommen. Die Unsicherheit bei der Bestimmung der Zusammensetzung ergibt sich aus Wäge- und Analysenfehlern und eventuellen Veränderungen der Proben bei der Entnahme. Die Fehler bei der Auftrennung der Proben in gasförmigen Anteil und flüssigen Anteil und die Auftrennung des flüssigen Anteils in Schleppmittel und schwerflüchtige Komponenten liegen im ungünstigsten Fall bei 5 % für den schwerflüchtigen Anteil, weil dieser in geringen Mengen vorliegt (~ 30 mg); für die übrigen Anteile lag der Fehler bei etwa 1 %.

Bei den Kolonnenversuchen konnte der Druck auf $\pm 1,0$ bar bestimmt werden. Die Temperatur war auf ± 2 °C definiert. Die Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung der Proben war hier mit einer Genauigkeit von 2 % für den schwerflüchtigen Anteil möglich, weil die Probenmengen größer als bei den Autoklavenversuchen sein konnten (flüssiger Anteil der Proben ~ 5 g). Die Bestimmung der Kreisgasmenge war mit einem Fehler von ± 5 % behaftet. Entsprechend war die Genauigkeit, mit der die Stoffströme in der Kolonne bekannt waren.

Bei der gaschromatographischen Analyse der Mono- und Diglyceride liegt die Reproduzierbarkeit der Analysen bei ± 8 %, bezogen auf den Gehalt der betreffenden Komponenten.

Der Ermittlung des mittleren Verstärkungsverhältnisses der Kolonnenböden wurde ein experimenteller Meßpunkt der Phasengleichgewichtsmessung zugrunde gelegt. Außerdem wurde angenommen, daß

sich das quasibinäre System Monoglycerid - Diglycerid ideal verhält. Der Fehler in der Angabe des Verstärkungsverhältnisses wird aus diesen Gründen auf etwa 20 % geschätzt.

10 A n h a n g

Tabelle 17

System Glyceridgemisch [Triglyceride (1) - Diglyceride (2) -
- Monoglyceride (3) - Glycerin (4)] - Kohlendioxid (6)
Zusammensetzung der koexistierenden Phasen

Druck	Temperatur	flüssige Phase		gasförmige Phase	
P	t	$\Sigma x_{1,2,3,4}$	x_6	$\Sigma y_{1,2,3,4}$	y_6
bar	°C	Molanteile			
25	50	0,718	0,282	0	1,0
53		0,496	0,504	0	1,0
80		0,368	0,632	0,0001	0,9999
109		0,303	0,697	0,0001	0,9999
161		0,266	0,734	0,0004	0,9996
207		0,246	0,754	0,0009	0,9991
257		0,233	0,767	0,0013	0,9987
26	100	0,788	0,212	0	1,0
51		0,656	0,344	0	1,0
74		0,564	0,436	0	1,0
109		0,433	0,567	0,0001	0,9999
159		0,344	0,656	0,0001	0,9999
188		0,308	0,692	0,0004	0,9996
236		0,264	0,736	0,0007	0,9993

Tabelle 18

System Glyceridgemisch [Triglycerid (1) - Diglycerid (2) -
- Monoglycerid (3) - Glycerin (4)] - Aceton (5) - Kohlen-
dioxid (6)

Zusammensetzung der koexistierenden Phasen

Druck	Temperatur	flüssige Phase			gasförmige Phase		
p	t	$\Sigma x_{1,2,3,4}$	x_5	x_6	$\Sigma y_{1,2,3,4}$	y_5	y_6
bar	°C	Molanteile					
98	100	0,090	0,293	0,617	0,0001	0,0933	0,9066
159		0,123	0,194	0,683	0,0031	0,0901	0,9068
211		0,116	0,156	0,725	0,0066	0,0880	0,9054
248		0,090	0,120	0,781	0,0101	0,1021	0,8878
150	75	0,132	0,136	0,732	0,0041	0,1010	0,8949
	100	0,130	0,191	0,679	0,0022	0,1101	0,8877
	125	0,126	0,267	0,607	0,0011	0,1299	0,8690

Tabelle 19

System Glyceridgemisch [Triglyceride (1) - Diglyceride (2) -
- Monoglyceride (3) - Glycerin (4)] - Aceton (5) - Kohlendio-
xid (6)

Zusammensetzung der koexistierenden Phasen

Nr.	flüssige Phase			gasförmige Phase		
	$\Sigma x_1, x_2, x_3, x_4$	x_5	x_6	$\Sigma y_1, y_2, y_3, y_4$	y_5	y_6
	Gew%			Gew%		
	<u>101 °C; 128 bar_{abs}</u>					
1	86,4	-	13,6	0,03	-	99,97
2	80,1	2,3	17,6	0,10	1,58	98,32
3	67,6	8,6	23,8	0,03	6,81	93,16
4	58,2	14,7	27,1	0,12	9,89	89,99
5	50,6	17,3	32,1	0,13	11,27	88,60
6	45,0	19,3	35,7	0,39	13,10	86,51
7	37,4	20,4	42,1	0,53	15,28	84,19
8	35,6	20,7	43,7	1,11	18,82	80,07
9	32,7	22,9	44,4	1,39	20,59	78,02
10	3,6	22,5	73,9	2,49	22,67	74,84
	<u>69,6 °C; 132,5 bar_{abs}</u>					
1	79,1	-	20,9	0,42	-	99,58
2	66,3	5,5	28,2	0,27	4,21	95,52
3	57,5	7,7	34,8	2,66	9,97	87,37
4	51,1	9,6	39,3	4,31	12,37	83,32
5	45,8	11,1	43,1	8,90	14,83	76,27
6	34,8	15,8	49,4	18,12	15,56	66,32

Tabelle 20

System Glyceridgemisch [Triglyceride (1) - Diglyceride (2) - Monoglyceride (3) - Glycerin (4)] - Aceton (5) - Kohlendioxid (6)
Zusammensetzung der Proben bei der Rektifikation mit totalem Rücklauf und Kreisgaszugabe in den Sumpf der Hauptkolonne ohne Umwälzung des Sumpfes - Einzelergebnisse

Druck	Sumpf- temperatur	gasförmige Phase am Kopf der Hauptkolonne			Kreisgasmenge
P	t	$\Sigma Y_{1,2,3,4}$	Y_5	Y_6	G
bar	°C	Gewichtsanteile			l/h
130	80	0,0162	0,0886	0,8952	50
		0,0136	0,1026	0,8838	
135	80	0,0098	0,1122	0,8780	90
		0,0095	0,1133	0,8772	
		0,0103	0,1162	0,8735	
135	80	0,0080	0,1111	0,8809	111
		0,0069	0,1175	0,8756	
		0,0068	0,1112	0,8820	
flüssige Phase im Sumpf der Hilfskolonne					
P	t	$\Sigma x_{1,2,3,4}$	x_5	x_6	G
bar	°C	Gewichtsanteile			l/h
135	80	0,2374	0,0706	0,6920	90

Tabelle 21

Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse der schwerflüchtigen Stoffe [Diglyceride (2) - Monoglyceride (3) - Glycerin (4)] - bei der Rektifikation mit totalem Rücklauf und Kreisgaszugabe in den Sumpf der Hauptkolonne ohne Umwälzung des Sumpfes

Angaben in Gew% - Triglyceride wurden nicht analysiert.

	x ₂ bzw. Y ₂	x ₃ bzw. Y ₃	x ₄ bzw. Y ₄	Kreisgasmenge G
	Gew%			l/h
Sumpf- produkt	17,1	76,7	6,2	
Probe- entnahme oberhalb Schuß II	1,6	78,2	20,2	50
Kopf- produkt	0	76,9	23,1	50
	0	78,2	21,8	90
	0	79,4	20,6	90
	0	87,5	12,5	111
	0	89,2	10,8	111

Tabelle 22

System Glyceridgemisch [Triglyceride (1) - Diglyceride (2) -
- Monoglyceride (3) - Glycerin (4)] - Aceton (5) - Kohlen-
dioxid (6)

Zusammensetzung der Proben bei der Rektifikation mit totalem
Rücklauf und Umwälzung des Sumpfes - Einzelergebnisse.

Druck	Sumpf- temperatur	gasförmige Phase am Kopf der Hauptkolonne			Kreisgasmenge
p	t	$\Sigma y_{1,2,3,4}$	y_5	y_6	G
bar	°C	Gewichtsanteile			l/h
1.) Umwälzung des Sumpfinhaltes bis oberhalb Schuß I					
130	80	0,029	0,082	0,889	50
		0,023	0,081	0,896	
		0,024	0,087	0,889	
130	80	0,025	0,102	0,873	57
		0,023	0,100	0,877	
135	77	0,034	0,123	0,853	58
		0,020	0,140	0,840	
		0,020	0,123	0,856	
133	78	0,011	0,120	0,869	99
		0,010	0,124	0,866	
		0,010	0,122	0,868	
		0,013	0,110	0,877	
Kreisgas					
130	80	$<2 \cdot 10^{-4}$	0,107	0,893	50
133	78	$<2 \cdot 10^{-5}$	0,12	0,88	99
flüssige Phase im Sumpf der Hilfskolonne					
p	t	$\Sigma x_{1,2,3,4}$	x_5	x_6	G
bar	°C	Gewichtsanteile			l/h
130	80	0,278	0,102	0,62	50

Tabelle 22 - Fortsetzung

p	t	$\Sigma y_{1,2,3,4}$	y_5	y_6	G
bar	°C	Gewichtsanteile			l/h
2.) Umwälzung des Sumpfinhaltes bei oberhalb Schuß II					
135	75	0,054	0,141	0,805	30
		0,066	0,145	0,789	
		0,066	0,148	0,786	
135	77	0,031	0,129	0,840	58
		0,045	0,139	0,816	
130	77	0,028	0,143	0,829	64
		0,027	0,134	0,839	
		0,035	0,135	0,830	
		0,024	0,138	0,837	
138	75	0,023	0,124	0,853	81
		0,023	0,119	0,858	
133	77	0,015	0,129	0,856	94
		0,014	0,130	0,856	
		0,022	0,125	0,853	
		0,014	0,129	0,857	
Kreisgas					
133	77	$6 \cdot 10^{-5}$	0,121	0,879	94
3.) Umwälzung des Sumpfinhaltes bis oberhalb Schuß III					
135	75	0,069	0,150	0,781	50
		0,063	0,152	0,785	
		0,055	0,138	0,807	
		0,060	0,145	0,795	
128	75	0,058	0,159	0,783	60
		0,046	0,158	0,796	
		0,052	0,149	0,799	
133	77	0,021	0,125	0,854	92
		0,024	0,131	0,845	
		0,022	0,134	0,844	
		0,023	0,132	0,845	

Tabelle 22 - Fortsetzung

flüssige Phase im Sumpf der Hilfskolonne					
p	t	$x_{1,2,3,4}$	x_5	x_6	G
bar	°C	Gewichtsanteile			l/h
133	77	0,344	0,125	0,531	92

Tabelle 23

Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse der schwerflüchtigen Stoffe [Diglyceride (2) - Monoglyceride (3) - Glycerin (4)] bei der Rektifikation mit totalem Rücklauf und Umwälzung des Sumpfes. Angaben in Gew% - Triglyceride wurden nicht analysiert.

	x ₂ bzw. y ₂	x ₃ bzw. y ₃	x ₄ bzw. y ₄	Kreisgasmenge G
	Gew%			l/h
1.) Sumpfinhalt umgepumpt bis oberhalb Schuß I				
Sumpfprodukt	26,7	64,5	8,8	
	25,6	66,5	7,9	
Kopfprodukt	1,7	68,9	29,4	58
	1,2	71,4	27,4	
	1,5	70,9	27,6	
	0,1	84,7	15,2	99
	0,2	88,2	11,6	
2.) Sumpfinhalt umgepumpt bis oberhalb Schuß II				
Sumpfprodukt	27,6	64,7	7,7	
Kopfprodukt	7,9	72,6	19,5	30
	7,5	72,5	20,0	
	2,7	76,3	21,0	58
	2,5	77,5	20,0	
	2,4	75,2	22,4	
	0,9	77,3	21,8	94
	0,7	79,6	19,7	

Tabelle 23 - Fortsetzung

x_2 bzw. y_2	x_3 bzw. y_3	x_4 bzw. y_4	Kreisgasmenge G
Gew%			l/h
3.) Sumpf umgepumpt bis oberhalb Schuß III			
Sumpfprodukt	17,1	76,7	6,2
Kopfprodukt	15,9	73,9	10,2
	16,3	70,3	13,4
	17,2	69,3	13,5
	14,8	68,7	16,5
	14,4	71,5	14,1

Tabelle 24 Stoffströme von Schwerflüchtigem und Schleppmittel in der gasförmigen Phase, Quasi-Partialdruck von Schwerflüchtigem in der Gasphase und Materialfluß von Schwerflüchtigem in der Gasphase. Versuche bei totalem Rücklauf

Druck	Sumpf- temperatur	Kreisgas- dichte	Kreisgas- menge	Stoffstrom Schwer- flüchtiges	Stoffstrom Schlepp- mittel	Molanteil von Schwerflüchti- gem in der Gasphase	Quasi-Partial- druck von Schwerflüchti- gem in Gasphase	Material- fluß
P	t	ρ	G	$G \cdot Y_{1,2,3,4}$	$G \cdot Y_5$	$Y_{1,2,3,4}$	P_1	
bar	°C	kg/l	l/h	kg/h	kg/h	Molanteil	bar	$\frac{\text{gm}}{\text{sec}} \cdot 10^{-1}$
1.) Kreisgaszugabe in Sumpf, Sumpf nicht umgepumpt								
130	80	0,323	50	16,15	0,242	0,002	0,26	20,26
135	80	0,340	90	30,6	0,306	0,0013	0,175	25,62
135	80	0,340	111	37,74	0,264	0,001	0,135	22,10
2.) Umwälzung des Sumpfinhaltes bis oberhalb Schuß I								
130	80	0,323	50	16,15	0,404	0,0032	0,416	33,82
130	80	0,323	57	18,41	0,441	0,0031	0,403	36,92
135	77	0,357	58	20,71	0,435	0,003	0,405	36,42
133	78	0,345	99	34,15	0,378	0,0014	0,186	31,65
3.) Umwälzung des Sumpfinhaltes bis oberhalb Schuß II								
135	75	0,371	30	11,13	0,690	0,0084	1,132	57,77
135	77	0,357	58	20,71	0,787	0,005	0,675	65,89
130	77	0,333	64	21,31	0,597	0,0034	0,442	49,98
138	75	0,385	81	31,18	0,717	0,0032	0,414	60,03
133	77	0,357	94	33,56	0,537	0,0018	0,239	44,96
4.) Umwälzung des Sumpfinhaltes bis oberhalb Schuß III								
135	75	0,371	50	18,55	1,15	0,0084	1,134	96,27
128	75	0,331	60	19,86	1,03	0,007	0,896	86,23
133	77	0,357	92	32,84	0,76	0,003	0,399	63,62

Tabelle 25

System Glyceridgemisch [Triglyceride(1) - Diglyceride(2) - Monoglyceride(3) - Glycerin (4)] - Aceton (5) - Kohlendioxid (6)
Zusammensetzung der Proben bei der Rektifikation mit Umwälzung des Sumpfes und kontinuierlicher Fahrweise - Einzelergebnisse

Druck	Sumpftemperatur	Gasförmige Phase am			Kreisgasmenge
	Hauptkolonne	Kopf der Hauptkolonne			
p	t	Y _{1,2,3,4}	Y ₅	Y ₆	G
bar	°C	Gewichtsanteile			l/h
135	83	0,0033	0,0641	0,9326	72
		0,0032	0,0639	0,9329	
135	80	0,0082	0,0782	0,9136	72
		0,0075	0,0735	0,9190	
		0,0064	0,0761	0,9175	
136	82	0,0071	0,0799	0,9130	67
		0,0069	0,0819	0,9112	
135	80	0,0069	0,0836	0,9095	80
		0,0071	0,0819	0,9110	
		0,0077	0,0921	0,9002	
		0,0087	0,0797	0,9116	
		0,0064	0,0793	0,9143	
135	80	0,0047	0,0853	0,9100	95
		0,0047	0,0883	0,9070	
		0,0054	0,0954	0,8987	
135	80	0,0264	0,1175	0,8561	74
		0,0294	0,1216	0,8490	
130	85	0,0131	0,1289	0,8580	95
		0,0120	0,1259	0,8621	

Tabelle 25 - Fortsetzung

Druck	Sumpftemperatur	Gasförmige Phase am			Kreisgasmenge
p	t	Kopf der Hauptkolonne			G
bar	°C	$\Sigma y_{1,2,3,4}$	y_5	y_6	l/h
135	85	0,0156	0,1273	0,8571	116
		0,0154	0,1295	0,8551	
130	80	0,0118	0,1351	0,8531	124
		0,0129	0,1222	0,8649	
135	85	0,0237	0,1471	0,8292	115
		0,0249	0,1509	0,8242	
138	85	0,0293	0,1591	0,8116	95
		0,0329	0,1657	0,8014	
		0,0330	0,1641	0,8029	
		0,0329	0,1604	0,8067	

Druck	Sumpftemperatur	Gasförmige Phase,			Kreisgasmenge
p	t	Kreisgas			G
bar	°C	$\Sigma y_{1,2,3,4}$	y_5	y_6	l/h
135	80	$2 \cdot 10^{-5}$	0,0906	0,9094	80
130	80	0,0001	0,1345	0,8654	124
135	85	0,0004	0,1490	0,8506	115
138	85	0,0007	0,1648	0,8345	95

Tabelle 25 - Fortsetzung

Druck	Sumpftemperatur	flüssige Phase im			Kreisgasmenge
	Hauptkolonne	Sumpf der Hauptkolonne			
P	t	$\Sigma x_{1,2,3,4}$	x_5	x_6	G
bar	°C	Gewichtsanteile			l/h
135	80	0,623	0,1317	0,2453	80
130	80	0,4781	0,1949	0,3270	124
135	85	0,4915	0,1960	0,3125	116
135	85	0,4795	0,2031	0,3174	115
138	85	0,4807	0,1806	0,3387	95

Druck	Sumpftemperatur	flüssige Phase im			Kreisgasmenge
	Hilfskolonne	Sumpf der Hilfskolonne			
P	t	$\Sigma x_{1,2,3,4}$	x_5	x_6	G
bar	°C	Gewichtsanteile			l/h
135	60	0,5976	0,0949	0,3075	72
135	60	0,5550	0,1420	0,3030	72
135	60	0,600	0,0990	0,3010	80
		0,5702	0,1042	0,3256	
135	65	0,572	0,1405	0,2875	95
130	60	0,4897	0,1572	0,3531	124
135	58	0,4734	0,1710	0,3556	116
135	58	0,4097	0,1625	0,4278	115
138	60	0,4173	0,1550	0,4277	95
		0,4700	0,1692	0,3608	

Zulaufgemisch

$\Sigma x_{1,2,3,4}$ x_5 x_6

Gewichtsanteile

0,7-0,75 0,25-0,3 -

Tabelle 26 Stoffströme von Schwerflüchtigem und Schleppmittel in der gasförmigen Phase, Quasi-Partialdruck von Schwerflüchtigem in der Gasphase und Materialfluß von Schwerflüchtigem in der Gasphase. Versuche bei kontinuierlicher Fahrweise

Druck	Sumpf-temperatur	Kreisgas-dichte	Kreisgas-menge	Stoffstrom Schwerflüchtiges	Stoffstrom Schleppmittel	Molanteil von Schwerflüchtigem in der Gasphase	Quasi-Partialdruck von Schwerflüchtigem in der Gasphase	Materialfluß
P	t	ρ	G	G · Y _{1,2,3,4}	G · Y ₅	Y _{1,2,3,4}	P _i	
bar	°C	kg/l	l/h	kg/h	kg/h	Molanteil	bar	gm ⁻² sec ⁻¹
1.) Schleppmittelgehalt in Gasphase 7,5 - 9 Gew%								
136	82	0,35	67	23,45	0,21	2,08	0,121	17,6
135	80	0,345	72	24,84	0,194	1,89	0,127	16,2
135	80	0,345	81	27,95	0,196	2,23	0,127	16,4
135	80	0,345	95	32,43	0,173	2,96	0,084	14,5
2.) Schleppmittelgehalt in Gasphase 12 - 13 Gew%								
135	80	0,345	74	25,53	0,712	3,06	0,486	59,6
130	85	0,35	95	32,9	0,41	4,19	0,208	34,3
135	85	0,335	116	38,86	0,602	5,44	0,270	50,4
130	80	0,335	124	41,54	0,52	5,4	0,208	43,5
3.) Schleppmittelgehalt in Gasphase 15 - 16 Gew%								
138	85	0,335	95	31,15	0,966	5,05	0,435	80,9
135	85	0,335	115	38,53	0,944	5,74	0,567	79,0

Tabelle 27

Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse der schwerflüchtigen Stoffe [Triglyceride (1) - Diglyceride (2) - Monoglyceride (3) - Glycerin (4)] bei der Rektifikation mit Umwälzung des Sumpfes und kontinuierlicher Fahrweise angegeben als Gew%. Triglyceride wurden nur in einigen Proben analysiert.

	x ₁ bzw. Y ₁	x ₂ bzw. Y ₂	x ₃ bzw. Y ₃	x ₄ bzw. Y ₄	Schlepp- mittelanteil in Gasphase	Rück- laufver- hältnis
	Gew%				Gew%	
Zulauf	1,6	22,7	66,4	9,3		
Sumpf- produkt	3,4	42,5	47,4	6,7	16,2	2,0
	4,2	42,7	47,1	6,0		
Kopf- produkt	0,5	11,2	79,6	8,7		
	0,3	9,5	80,6	9,6		
	x ₂ bzw. Y ₂	x ₃ bzw. Y ₃	x ₄ bzw. Y ₄	Rücklauf- verhältnis	Schleppmittel- anteil in Gasphase	
	Gew%				Gew%	
Zulauf	19,6	69,9	10,5			
	27,6	63,2	9,2			
	27,2	62,3	10,5			
	29,1	63,4	7,5			
Sumpf- produkt	53,5	39,8	6,7			
	54,3	45,7	-			
	55,7	43,3	1,0			
	62,9	35,6	1,5			
	59,5	36,3	4,2			
Kopf- produkt	0,2	82,2	17,6	∞	6,4	
	0,1	82,0	17,9			
	0,1	80,6	19,3			

Tabelle 27 - Fortsetzung

	x ₂ bzw. y ₂	x ₃ bzw. y ₃	x ₄ bzw. y ₄	Rücklauf- verhältnis	Schleppmittel- anteil in Gasphase
	Gew%				Gew%
Kopf- produkt	10,1	79,6	10,3	1,0	7,6
	8,7	79,7	11,6		
	10,3	76,9	12,8		
	8,9	73,0	18,1	1,0	8,1
	2,8	79,9	17,3	2,0	8,3
	2,9	83,1	14,0		
	8,5	80,3	11,2	1,0	9,0
	8,1	79,1	12,8		
	7,8	77,7	14,5		
	1,9	85,3	12,8	2,5	12,8
	1,3	86,9	11,8		
	5,3	83,0	11,7		
	5,7	81,2	13,1	1,5	12,9
	5,5	82,0	12,5		
	7,9	79,5	12,6	3,0	14,9
	7,9	81,2	10,8		
	8,0	79,4	12,6		
	11,1	76,0	12,9	2,0	16,2
	13,6	71,9	14,5		
	12,8	77,9	9,3		
	9,9	77,1	13,0		

11 Literaturverzeichnis

- 1) J. B. Hannay, J. Hogarth, Proc. Roy. Soc. (London)
30 (1880) 178
J. B. Hannay, Proc. Roy. Soc. (London) 30 (1880) 188
J. B. Hannay, Proc. Roy. Soc. (London) 30 (1880) 484
- 2) A. Eucken, F. Bressler, Z. physik. Chem. 134 (1928) 230
- 3) H. Braune, F. Strassmann, Z. physik. Chem. 143 (1929) 225
- 4) T. P. Zhuze, Akad. Nauk. SSSR Itogi Nauki 2 (1958) 450
- 5) H. S. Booth, R. M. Bidwell, Chem. Rev. 44 (1949) 477
- 6) B. H. Sage, W. N. Lacey, IEC 42 (1950) 631
- 7) S. Robin, B. Vodar, Discuss. Faraday Soc. 15 (1953) 233
- 8) R. L. Valteris, Birmingham Univ. Chem. Engr. 17 (1966) 2,
38
- 9) K. E. Weale, Chemical Reactions at High Pressures ,
E. & F. N. Spon Ltd., London 1967
- 10) G. Brunner, Dissertation, Erlangen (1972)
- 11) J. M. Prausnitz, Adv. Chem. Eng. 7 (1962)
- 12) E. U. Franck, Physical Chemistry, Vol. I/Thermodynamics
Academ. Press. New York 1971
- 13) K. Tödheide, Ber. Bunsengesellschaft 70 (1966) 1022
Naturwissenschaften 57 (1970) 2, 72
- 14) F. Spillner, Die Chemische Fabrik 13 (1940) 405
- 15) F. G. Straub, University of Illinois, Engineering Experi-
mental Station, Bulletin Series 364 (1946)
- 16) G. W. Morey, J. M. Hesselgesser, Trans. of the ASME 73
(1951) 865
- 17) S. Foran, Oil Weekly 93 (1939) 2, 17
- 18) J. Pattern, Oil weekly 93 (1939) 2, 17
- 19) T. P. Zhuze, Petroleum 23 (1960) 298
- 20) R. L. Valteris, Ph. D. Thesis, Birmingham University 1966
- 21) S. R. M. Ellis, Brit. Chem. Engng. 16 (1971) 358
- 22) P. F. M. Paul, W. S. Wise, The Principles of Gas Extraction
M. and B. Monograph CE/5, Mills and Boon, London 1971
- 23) S. Peter, G. Brunner, R. Riha, Chemie-Ing. Techn. 46 (1974)
15, 623
- 24) V. Pilz, Verfahrenstechnik 9 (1975) 6, 1

- 25) H. E. Messmore, Phillips Petroleum Co., US. Pat. 2 420 185 (4.1.1943)
- 26) V. A. Kalichevsky, K. E. Kobe, Petroleum Refining with Chemicals, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1956
- 27) T. P. Zhuze, M. A. Kapelyushnikov, Russ. Pat. Nr. 113 325 (1955)
- 28) T. P. Zhuze, G. N. Jushkevic, I. E. Gekker, Maslo-Zirovajo Prom. 24 (1958) 34
- 29) T. P. Zhuze, T. P. Safranova, G. N. Jushkevic, Izvest. Akad. Nauk. SSSR (1958) 11, 23
- 30) T. P. Zhuze, B. K. Sheremeta, Izvest. Akad. Nauk. SSSR (1959) 2, 2
- 31) G. Thodos, J. Chem. Engng. Data 7 (1962) 348
- 32) O. Vitzthum, P. Hubert, W. Sirtl, HAG AG Bremen, DBP 2 127 618 (1971)
O. Vitzthum, P. Hubert. HAG AG Bremen, DOS 2 127 596 (1971)
O. Vitzthum, P. Hubert, HAG AG Bremen, DBP 2 127 611 (1971)
W. Roselius, O. Vitzthum, HAG AG Bremen, DBP 2 142 205 (1971)
- 33) O. Vitzthum, P. Werkhoff, P. Hubert, J. Food Sci. 40 (1975) 5, 911
- 34) J. C. Whitehead, D. F. Williams, J. Inst. Fuel 48 (1975) 397, 182
- 35) K. Zosel, Studiengesellschaft Kohle, Mülheim, DAS 1 493 190 (8.4.1964)
- 36) G. F. Göthel, Dissertation, TH Aachen 1966
- 37) S. Peter, G. Brunner, R. Riha, DOS 2 340 566 (10.8.1973)
S. Peter, G. Brunner, R. Riha, DECHEMA-Monographien Nr. 73 Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstraße 1974
G. Brunner, S. Peter, R. Riha, GVC/AICHe Joint Meeting, München 1974, Preprints Vol. II
S. Peter, G. Brunner, R. Riha, Fette, Seifen, Anstrichmittel 78 (1976) 45
- 38) J. R. Krichewsky, T. I. Korolewa, Acta Physicochim. 15 (1941) 327
- 39) Yu. Tsekhanskaya, M. B. Jomtev, E. V. Mashkina, Z. fiz. Chim. 38 (1964) 2166; vergleiche auch G. A. M. Diepen, F. E. C. Scheffer, J. Amer. chem. Soc. 70 (1948) 4085; J. physic. chem. 57 (1953) 575

- 40) H. Wenzel, S. Peter, Chemie-Ing.Techn. 43 (1971) 856
- 41) O.Redlich, J. N. S. Kwong, Chem. Rev. 44 (1949) 233
- 42) H. Hederer, S. Peter, H. Wenzel, Chem. Engng. J., im Druck
- 43) D. S. Tsiklis, Handbook of Techniques in High Pressure Research and Engineering, Plenum Press, New York 1968
- 44) B. H. Sage, H. H. Reamer, Chem. Engng. Progr. Symp. Ser. 48 (1952) 2, 3
- 45) E. W. Comings, High Pressure Technology, Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1956
- 46) R. D. Wood, P. K. Raju, R. Reiser, J. Amer. Oil. Chem. Soc. 42 (1965) 161
- 47) M. R. Sahasrabudhe, J. J. Legari, J. Amer. Oil Chem. Soc. 44 (1967) 379
- 48) R. Watts, R. Dils, J. Lipid Research 10 (1969) 33
- 49) R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase, Band IV, Bibliographisches Institut Mannheim 1969
- 50) H. Stage, E. Müller, Experimentelle Vermessung von Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewichten, dargestellt am Beispiel des Siedeverhaltens von Fettsäuren, Springer-Verlag, Berlin 1961
- 51) M. R. Fenske, Ind. Engng. Chem. 24 (1932) 482
- 52) A. J. V. Underwood, Chem. Engng. Progress 44 (1948) 603

Lebenslauf

Name: Rolf Riha

geboren am: 29. 12. 1942

in: Budweis

Familienstand: verheiratet, 3 Kinder

Konfession: römisch-katholisch

Schulen:

1948 - 1952 Volksschule in Göppingen

1952 - 1956 St. Michaels School in
Soni, Tanzania

1956 - 1960 St. Mary's School in
Nairobi, Kenya

1963 - 1964 Ratcliffe College in
Leicester, England

1964 Abitur

Studium:

1964 - 1970 Studium des Maschinenbaus,
Fachrichtung Verfahrenstechnik an der
Technischen Hochschule München

1970 Diplomingenieur

Berufliche Tätigkeit: Mai 1970 - Dezember 1971

BASF, Ludwigshafen

Seit Januar 1972 am Institut für
Technische Chemie II der Universität
Erlangen-Nürnberg als wissenschaft-
licher Assistent

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990